



Fábio Ângelo Albuquerque Inácio

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas com ácido peracético

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientadora: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues
Rosa, Professora Auxiliar, FCT-UNL

Coorientador: Michiel Adriaan Daam, Investigador de
Pós-Doutoramento, FCT-UNL

Júri:

Presidente e arguente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Vogais: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2018



Fábio Ângelo Albuquerque Inácio

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas com ácido peracético

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientadora: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues
Rosa, Professora Auxiliar, FCT-UNL

Coorientador: Michiel Adriaan Daam, Investigador de
Pós-Doutoramento, FCT-UNL

Júri:

Presidente e arguente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Vogais: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2018

Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas com ácido peracético

Copyright © Fábio Ângelo Albuquerque Inácio, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Rita Maurício por toda a disponibilidade, dedicação, confiança e conhecimento transmitido. Agradeço de igual forma também ao Investigador Michiel Daam pela disponibilidade, conhecimento transmitido e acompanhamento nos ensaios laboratoriais.

Agradeço à Águas do Tejo Atlântico e em particular aos seus representantes neste processo, o Eng.º Pedro Póvoa e a Eng.ª Rita Alves, por demonstrarem interesse no tema em questão e por terem financiado este estudo. No mesmo sentido deixo também um agradecimento ao CENSE.

Deixo também um especial agradecimento ao Professor António Pedro Mano, ao Professor António Rodrigues e à Professora Maria Helena Costa pelo apoio e conhecimento transmitido.

Expresso também a minha gratidão à técnica de laboratório Luísa Caldeira e à auxiliar de laboratório Adélia Costa pelo acompanhamento, auxílio e convivência no decorrer dos ensaios laboratoriais.

Saliento ainda o meu agradecimento à Professora Leonor Amaral e ao Professor Pedro Coelho que me orientaram não só nesta fase final do curso como também desde o início do mesmo.

À minha família, principalmente à minha mãe, ao meu irmão e à minha avó, à minha namorada e aos meus amigos, por todo o apoio ao longo deste percurso académico e porque sem eles nada disto seria possível, um grande e sincero bem-haja! Em memória do meu avô paterno, da minha bisavó paterna e do meu tio que sempre me acompanharam, lembrar-me-ei de vocês sempre.

Resumo

A presença de microrganismos patogénicos na água residual tratada aquando da descarga desta no meio recetor pode causar problemas de poluição no ambiente e potenciar a transmissão de doenças, tornando-se assim num risco para a saúde pública. A desinfecção de águas residuais tem como objetivo eliminar esses microrganismos. A utilização de águas residuais como alternativa à água de abastecimento em diversos usos, como por exemplo a rega, tem sido uma opção cada vez mais frequente, principalmente em situações de escassez de água. Os processos de desinfecção de águas residuais mais utilizados em Portugal são a cloragem e a radiação ultravioleta, mas estas soluções apresentam desvantagens no âmbito da saúde pública e da biota aquática e de custos. Deste modo, é importante encontrar novas alternativas de desinfecção de águas residuais que consigam suprir os inconvenientes apresentados por essas soluções. O ácido peracético (PAA) tem vindo a ser estudado a nível internacional como agente desinfetante de águas residuais, pelo que é de relevância o estudo do PAA em Portugal como uma alternativa de desinfecção de águas residuais urbanas tratadas.

Neste trabalho avaliou-se a eficácia, eficiência e ecotoxicidade do PAA como agente desinfetante de águas residuais urbanas tratadas. Para tal, recolheram-se amostras de água residual tratada, provenientes de jusante do tratamento secundário (biofiltros) de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR), e fizeram-se algumas análises laboratoriais, onde se testaram diferentes condições (doses de PAA e tempos de contacto).

Do estudo efetuado concluiu-se que o processo de desinfecção foi eficaz segundo os parâmetros avaliados, podendo ser descarregado no meio recetor ou até mesmo reutilizado. Relativamente à descarga do efluente final (tratado e desinfetado) no meio recetor, 4 das 9 condições testadas respeitaram em simultâneo os limites considerados para a carência química de oxigénio (CQO), o pH, os coliformes totais e os coliformes fecais. Em relação à reutilização da água residual urbana tratada para rega, tendo em consideração apenas os coliformes fecais, verificou-se que a reutilização de águas residuais tratadas e desinfetadas com PAA é uma possibilidade. Segundo a norma portuguesa NP 4434:2005, uma das amostras enquadrou-se com a categoria B, 9 com a C e 4 com a D. Das 15 amostras desinfetadas, 14 verificaram reduções superiores a 90% para os coliformes totais e fecais. Além disso, verificou-se ainda que o PAA deixa residual no efluente final. Por outro lado, a utilização de PAA conduziu a um aumento da CQO no efluente tratado na maioria das amostras testadas e também levou à diminuição de pH, contudo estes decréscimos de pH não foram significativos. Quanto à toxicidade no meio de cultura, o PAA mostrou-se prejudicial para a *Lemna minor* em concentrações de 10 e 15 mg.L⁻¹. Por outro lado, a dose de 5 mg.L⁻¹ não indiciou ser tóxica. Relativamente à toxicidade do PAA no efluente, em concentrações de 5 e 10 mg.L⁻¹ a macrófita sobreviveu e ainda foi possível observar algum crescimento. A dose de 5 mg.L⁻¹, aquando de um caudal superior (tempo húmido), não apresentou risco para os peixes.

Palavras-chave: águas residuais urbanas tratadas, desinfecção, ácido peracético (PAA), determinação do PAA residual, ecotoxicidade, bioensaio com a *Lemna minor*, avaliação de risco

Abstract

The presence of pathogenic microorganisms in treated wastewater may cause pollution problems in the receptor environment and enhance the transmission of diseases, becoming a risk for public health. Wastewater disinfection aims to eliminate these microorganisms. The use of wastewater as an alternative to water supply, in several uses such as irrigation, has been increasingly considered as an option, especially in situations of water shortage. The wastewater disinfection processes most commonly used are chlorination, ozonation and ultraviolet radiation, nonetheless these options present significant drawbacks to public health and economy levels. Therefore, it is important to find new alternatives for wastewater disinfection that can overcome the inconveniences presented by these solutions. Peracetic acid (PAA) has been studied internationally as a wastewater disinfectant agent, being important to study PAA as an alternative to disinfect wastewater in Portugal.

The main goal of the present study is to evaluate the effectiveness and ecotoxicity of the PAA as a disinfectant agent of treated urban wastewater. To achieve this, laboratory tests were carried out on samples from the downstream of the secondary treatment (biofilters) of a wastewater treatment plant (WWTP) where different doses and contact times were tested.

In conclusion, the disinfection process was effective according to the evaluated parameters, being able to be discharged in the receptor environment or even reused. Regarding the discharge of the final effluent (treated and disinfected) in the receptor environment, 4 of the 9 conditions (doses and contact times) tested simultaneously respect the limits considered for chemical oxygen demand (COD), pH, total coliforms and fecal coliforms. Regarding the reuse of urban wastewater treated for irrigation, considering fecal coliforms, it was verified that the reuse of treated and disinfected wastewater with PAA is a viable possibility. According to NP 4434: 2005, one of the samples belongs to category B, 9 to category C and 4 to category D. Out of the 15 disinfected samples, 14 verified reductions of more than 90% for total and fecal coliforms. It is also noted that the PAA leaves residual in the final effluent. The use of PAA led to an increase in COD in the treated effluent in most of the samples tested. The use of PAA resulted in a decrease in pH in the treated effluent, however this was not significant. As for the toxicity in the culture medium, the PAA showed to be toxic to *Lemna minor* at concentrations of 10 and 15 mg.L⁻¹. On the other hand, the concentration of 5 mg.L⁻¹ did not appear to be harmful. Regarding the toxicity of the PAA in the effluent, the concentrations of 5 and 10 mg.L⁻¹ were not harmful and still allowed frond growth. The crustaceans showed a greater sensibility to the PAA than the fish.

Keywords: urban wastewater, disinfection, peracetic acid (PAA), determination of residual PAA, ecotoxicity, *Lemna minor* bioassay, environmental risk assessment

Índice de Matérias

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Águas residuais urbanas	3
2.1.1	Definição.....	3
2.1.2	Constituição	3
2.1.3	Importância e níveis de tratamento	4
2.2	Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas	5
2.2.1	Importância.....	5
2.2.2	Processos de desinfecção convencionais	7
2.2.3	Fatores gerais que influenciam o desempenho da desinfecção.....	8
2.3	Ácido peracético	9
2.3.1	Usos.....	9
2.3.2	Composição e propriedades	9
2.3.3	Modo de atuação	11
2.3.4	Cinética da decomposição	11
2.3.5	Parâmetros que influenciam o seu desempenho	12
2.3.6	Consequências da sua utilização	13
2.3.7	Subprodutos	14
2.3.8	Remoção de poluentes emergentes	15
2.3.9	Doses e tempos de contacto aplicáveis	16
2.3.10	Determinação do PAA residual	17
2.3.11	Análise de custos	18
2.3.12	Combinação com radiação UV.....	18
2.3.13	Locais onde já se estudou a sua utilização.....	19
2.4	Bioensaios	19
2.5	Enquadramento legal: Portugal	24
3	Objetivos	27
3.1	Objetivo Geral.....	27
3.2	Objetivos Específicos	27
4	Materiais e Métodos.....	29

4.1	Plano experimental.....	29
4.2	Caso de estudo: ETAR X	32
4.3	Carência Química de Oxigênio	34
4.4	Azoto Kjeldahl.....	36
4.5	Sólidos Suspensos Totais	37
4.6	pH e Temperatura	38
4.7	Turvação.....	38
4.8	Solução diluída de ácido peracético.....	39
4.9	Jar-test.....	40
4.10	Neutralização do PAA residual.....	40
4.11	Determinação do PAA residual	41
4.12	Microbiologia	42
4.12.1	Notas introdutórias	42
4.12.2	Coliformes Totais e Coliformes Fecais.....	44
4.12.3	Microrganismos quantificáveis a 22 °C e a 37 °C	44
4.13	Bioensaio com a planta/macrófita <i>Lemna minor</i>	45
4.14	Avaliação de risco do PAA	48
5	Resultados e Discussão.....	51
5.1	Caracterização das amostras de água residual tratada (ART) não desinfetadas	51
5.2	Ensaio de Jar-test: doses e tempos de contacto	51
5.3	Caracterização da água residual tratada após a desinfecção com PAA.....	52
5.3.1	Caracterização físico-química	52
5.3.2	Caracterização microbiológica	55
5.3.3	Determinação do PAA residual	63
5.3.4	Síntese dos resultados obtidos após desinfecção com PAA.....	65
5.4	Bioensaios de toxicidade.....	66
5.4.1	Bioensaios de toxicidade com a <i>Lemna minor</i>	66
5.4.2	Avaliação de risco	69
6	Conclusões.....	73
7	Desenvolvimentos Futuros.....	75
	Referências Bibliográficas	77
	Anexos.....	89

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema representativo das etapas do trabalho laboratorial realizado	31
Figura 2. Linha de tratamento da fase líquida da ETAR X.....	32
Figura 3. Linha de tratamento da fase sólida da ETAR X.....	33
Figura 4. Fotografias captadas durante a determinação da CQO	35
Figura 5. Fotografias captadas durante a determinação de azoto kjeldahl	37
Figura 6. Exemplo de medição do pH e da temperatura.....	38
Figura 7. Equipamento de Jar-test	40
Figura 8. Fotografias captadas durante a determinação do PAA residual.....	42
Figura 9. Local onde se realizou o bioensaio.....	46
Figura 10. Exemplo de um gráfico SSD	49
Figura 11. Coliformes fecais vs dose aplicada e respetivo tempo de contacto	56
Figura 12. Coliformes totais e fecais vs dose aplicada e respetivo tempo de contacto.....	58
Figura 13. Ct vs redução logarítmica	59
Figura 14. Reta de calibração com valores resultantes da espectrofotometria	63
Figura 15. Concentração de PAA vs tempo de contacto	64
Figura 16. Fotografias captadas no último dia do bioensaio.....	69
Figura 17. Sensibilidade das diferentes espécies	70

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais constituintes de uma água residual e respetiva importância de remoção ...	4
Tabela 2. Níveis de tratamento para águas residuais urbanas	5
Tabela 3. Microrganismos patogénicos usualmente encontrados em águas residuais urbanas.	6
Tabela 4. Características a considerar na escolha de um agente desinfetante.....	8
Tabela 5. Propriedades do ácido peracético	10
Tabela 6. Cinética da decomposição aquosa do PAA	12
Tabela 7. Doses de PAA e tempos de contacto aplicáveis a efluentes secundários e terciários	17
Tabela 8. Termos usados para avaliar os efeitos de contaminantes nos organismos aquáticos	21
Tabela 9. Organismos utilizados para os diferentes testes de toxicidade.....	22
Tabela 10. Fatores condicionantes e limitações dos bioensaíais	23
Tabela 11. VLE dos parâmetros físico-químicos analisados no trabalho	24
Tabela 12. VMR e VMA para os coliformes totais e fecais, relativamente à qualidade das águas balneares.....	25
Tabela 13. VMA e VMR para os parâmetros microbiológicos na reutilização de águas residuais	25
Tabela 14. Reutilização de água residual urbana tratada segundo determinadas categorias ..	26
Tabela 15. Plano experimental	29
Tabela 16. Reagentes e materiais utilizados nas determinações da CQO.....	34
Tabela 17. Reagentes e materiais utilizados nas determinações do azoto kjeldahl	36
Tabela 18. Materiais utilizados na determinação dos sólidos suspensos totais	37
Tabela 19. Reagentes e materiais utilizados nas determinações do PAA residual	41
Tabela 20. Condições em que os testes foram realizados.....	49
Tabela 21. Características da água residual tratada	51
Tabela 22. Doses e tempos de contactos testados.....	52
Tabela 23. CQO inicial e final e respetiva variação teórica e real	53
Tabela 24. pH inicial e final e respetiva variação teórica e real	54
Tabela 25. Coliformes totais e fecais e respetivas reduções consoante a condição considerada	61
Tabela 26. Microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e a 37 °C e respetivas reduções consoante a condição considerada (dose de PAA e tempo de contacto)	62
Tabela 27. PAA residual e respetivas absorvâncias	63
Tabela 28. Determinação do PAA residual.....	64
Tabela 29. Adequabilidade das condições testadas para a reutilização da água residual tratada e desinfetada com PAA.....	65
Tabela 30. Adequabilidade das condições testadas para a descarga do efluente tratado no meio recetor	66

Tabela 31. Valores de CE_{50} e respetivo intervalo de confiança de 95%	67
Tabela 32. pH e temperatura registados no início e no final do teste	67
Tabela 33. Média e desvio padrão da taxa de inibição de crescimento e da produtividade para cada condição	68
Tabela 34. <i>First tier</i> PNEC das espécies padrão consideradas	69
Tabela 35. <i>Second tier</i> PNEC para os crustáceos e peixes	71
Tabela 36. Risco para os crustáceos e peixes associado à utilização de PAA	71

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AOP	Processos de Oxidação Avançados (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)
AOX	Subprodutos Halogenados (<i>Halogenated by-products</i>)
AR	Água(s) Residual(ais)
ART	Água(s) Residual(ais) Tratada(s)
ARUT	Água(s) Residual(ais) Urbana(s) Tratada(s)
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CE	Comissão Europeia
CF	Coliformes Fecais
CH ₃ CO ₃ H	Ácido Peracético
CH ₃ CO ₂ H	Ácido Acético
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
CT	Coliformes Totais
D.L.	Decreto-Lei
ETAR	Estação(ões) de Tratamento de Águas Residuais
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogénio
NaClO	Hipoclorito de Sódio
NMP	Número Mais Provável
NP	Norma Portuguesa
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAA	Ácido Peracético (<i>Peracetic Acid</i>)
SSD	Distribuição de sensibilidade de espécies (<i>Species Sensivity Distribution</i>)
SST	Sólidos Suspensos Totais
UV	Ultravioleta
VLE	Valor(es) Limite de Emissão
VMA	Valor(es) Máximo(s) Admissível(eis)
VMR	Valor(es) Máximo(s) Recomendado(s)

1 Introdução

A água residual urbana é a combinação da água resultante de usos domésticos, comerciais e industriais com as águas pluviais, águas de superfície e águas subterrâneas. As características de uma água residual (AR) variam de caso para caso, isto é, dependem fortemente dos usos dados pela população e das possíveis contribuições da indústria e do comércio (Mara, 2004; Metcalf & Eddy, 2003; Qasim, 1994).

As águas residuais não tratadas ou tratadas exiguamente podem causar grandes impactos no ambiente e apresentar um elevado risco para a saúde pública e, portanto, devem ser tratadas adequadamente (Lazarova *et al.*, 1998). Tanto as águas residuais não tratadas como as águas residuais tratadas são as principais fontes de contribuição, em termos de variedade e quantidade, de microrganismos patogênicos presentes no ecossistema aquático (Veschetti *et al.*, 2003).

Num âmbito global estima-se que mais de 80% das águas residuais, e mais de 95% em alguns países em desenvolvimento, sejam descarregadas no ambiente sem tratamento adequado (UNESCO, 2017).

As ETAR têm como função receber e tratar diferentes tipos de poluição referentes às águas residuais e remeter todos os subprodutos resultantes do processo de tratamento ao destino mais adequado (AdP, 2018a).

A ausência de saneamento e o saneamento inadequado estão relacionados com o aparecimento de doenças como a cólera, diarreia, disenteria, febre tifoide e poliomielite, contribuindo também para a desnutrição (WHO, 2018). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), estima-se que devido ao saneamento inadequado há cerca de 280 000 mortes anuais provocadas por diarreias (WHO, 2018).

Geralmente, a nível global, as águas residuais que têm como destino final a descarga no meio recetor, principalmente em zonas menos sensíveis, não passam por uma etapa de desinfecção cujo objetivo é inativar microrganismos patogênicos (Monte & Albuquerque, 2010).

Os tratamentos convencionais de águas residuais conseguem remover mais de 90% de microrganismos responsáveis por infeções entéricas, mas muitas vezes não são suficientes para cumprirem a legislação em vigor (Manios, Moraitaki & Mantzavinos, 2006). Os parâmetros microbiológicos são fundamentais e devem ser considerados no plano de monitorização de forma adequada, principalmente quando o objetivo final é a reutilização de águas residuais (IPQ, 2005; Monte & Albuquerque, 2010). Deste modo, a desinfecção de águas residuais deve estar presente na linha de tratamento da fase líquida (Manios *et al.*, 2006; Monte & Albuquerque, 2010). A presença de microrganismos patogênicos no ecossistema aquático potencia a transmissão de doenças e consequentemente são considerados um risco para a saúde pública (Flores *et al.*, 2014; Veschetti *et al.*, 2003).

A utilização de águas residuais como alternativa à água de abastecimento, em diversos usos como por exemplo a rega, tem sido uma opção cada vez mais frequente, principalmente em situações de escassez de água (CE, 2018). Esta opção permite ainda reduzir o impacto ambiental que as descargas de águas residuais podem ter nos meios aquáticos (Aidan *et al.*, 2007).

O crescimento populacional acompanhado da melhoria da qualidade de vida das pessoas tem provocado uma pressão acrescida sobre os recursos hídricos quer a nível de quantidade quer a nível de qualidade. O crescente consumo de água para suprir necessidades do Ser Humano, incluindo a agricultura e a indústria, tem levado a um aumento da preocupação na gestão do recurso água, nomeadamente no que se refere à sua poupança e reutilização (Gaki *et al.*, 2007).

As “fábricas de água”, um recente conceito que reforça o carácter industrial do trabalho realizado numa ETAR, têm como principal objetivo potenciar o valor da matéria-prima (as águas residuais), dando origem a novos e valiosos recursos. A reutilização de água residual tratada em regas e/ou lavagens de viaturas e equipamentos é um exemplo disso (Águas do Tejo Atlântico - Grupo AdP, 2018). As recentes metas, 2016-2020, do Grupo Águas de Portugal fixam a reutilização das águas residuais tratadas em 5% (AdP, 2018a).

Os processos de desinfecção de águas residuais mais utilizados em Portugal são a cloragem e a radiação ultravioleta, mas estas soluções apresentam desvantagens no âmbito da saúde pública e da biota aquática e de custos. A utilização do cloro como agente desinfetante pode dar origem, na presença de matéria orgânica, à formação de subprodutos potencialmente mutagénicos e/ou cancerígenos, designados trihalometanos. Por outro lado, a desinfecção através da radiação UV apresenta custos de exploração (operação e manutenção) elevados (Monte & Albuquerque, 2010). Deste modo, é importante encontrar novas alternativas de desinfecção de águas residuais que consigam suprir os inconvenientes apresentados por essas soluções (Luca *et al.*, 2008). O ácido peracético (PAA), que resulta da reação entre o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e o ácido acético (CH_3CO_2H), tem vindo a ser estudado a nível internacional como agente desinfetante de águas residuais desde 1980 (Collivignarelli *et al.*, 2018; Kitis, 2004; Luca *et al.*, 2008; Metcalf & Eddy, 2003). Assim, é de relevância o estudo do PAA em Portugal como uma alternativa de desinfecção de águas residuais urbanas tratadas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Águas residuais urbanas

2.1.1 Definição

Segundo o Decreto-Lei (D.L.) n.º 152/97 de 19 de Junho, as águas residuais urbanas definem-se como a combinação das águas residuais domésticas, pluviais e industriais. As águas residuais domésticas são essencialmente aquelas que resultam do metabolismo humano e de atividades domésticas, tais como banhos e lavagens de alimentos e utensílios de cozinha (Mara, 2004). As águas pluviais provêm da precipitação e posterior escoamento até aos coletores de águas residuais (Mara, 2004). As águas residuais industriais são as águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais.

2.1.2 Constituição

As águas residuais são constituídas por matéria sólida, nutrientes, microrganismos patogénicos e uma grande variedade de substâncias químicas, algumas potencialmente tóxicas (Mara, 2004; Metcalf & Eddy, 2003). As características de uma água residual dependem fortemente dos usos dados pela comunidade, da contribuição das indústrias e do comércio e da precipitação que afluí aos coletores (Qasim, 1994). Os parâmetros físico-químicos mais utilizados para caracterizar uma água residual são: temperatura, cor, odor, turvação, sólidos totais, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico total (COT), azoto total, fósforo total, pH, alcalinidade, entre outros (Metcalf & Eddy, 2003; Qasim, 1994). Na Tabela 1 apresentam-se os principais constituintes de uma água residual e a respetiva importância de remoção dos mesmos.

Tabela 1. Principais constituintes de uma água residual e respetiva importância de remoção. Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Constituinte	Descrição
Nutrientes	Além do carbono, o fósforo e o azoto são elementos essenciais à vida. Quando são descarregados num meio hídrico podem levar ao desenvolvimento indesejável de organismos aquáticos (e.g. fenómenos de eutrofização). Se forem descarregados no solo podem levar à poluição de águas subterrâneas.
Microrganismos patogénicos	Estes microrganismos podem transmitir doenças.
Sólidos suspensos	Estes constituem as lamas geradas numa ETAR; se a água residual bruta for lançada diretamente no meio aquático, os sólidos suspensos podem gerar depósitos de lamas e desenvolver condições anaeróbias no meio.
Compostos orgânicos biodegradáveis	Constituídos principalmente por proteínas, hidratos de carbono e gorduras; são determinados geralmente através da CBO e da CQO; se a água residual bruta for lançada diretamente no meio aquático, a estabilização destes compostos pode resultar na diminuição de oxigénio dissolvido no meio natural e assim, gerar condições de septicidade.
Compostos orgânicos mais resistentes	Usualmente estes compostos tendem a resistir aos tratamentos convencionais de águas residuais (e.g. fenóis e pesticidas provenientes da agricultura). Geralmente são prejudiciais ao ecossistema aquático e à saúde pública.
Poluentes prioritários / emergentes	Compostos orgânicos e inorgânicos que podem ser tóxicos para a biota aquática e para a saúde pública.
Metais pesados	Os metais pesados são geralmente adicionados às águas residuais através das atividades industriais e comerciais. Estes devem ser removidos das águas residuais pois podem ser tóxicos para a biota aquática e para a saúde pública.

2.1.3 Importância e níveis de tratamento

O tratamento de águas residuais é essencial uma vez que não o fazendo poderão surgir problemas graves de saúde pública e na biota aquática. Além disso, o tratamento de águas residuais também evita a produção de maus cheiros e a degradação da paisagem natural (Mara, 2004; Metcalf & Eddy, 2003). O nível de tratamento a que as águas residuais estão sujeitas depende da qualidade do afluente (a montante da ETAR) assim como da qualidade exigida ao efluente final, isto é, a jusante do respetivo tratamento (Qasim, 1994). A qualidade exigida à água residual tratada depende do destino final que esta terá, ou seja, depende se vai ser descarregada no meio recetor ou se vai ser reutilizada.

Os tratamentos de águas residuais são compostos por operações unitárias e por processos unitários. As operações unitárias baseiam-se na atuação da força da gravidade enquanto que os processos unitários baseiam-se em reações biológicas e químicas (Metcalf & Eddy, 2003). A Tabela 2 mostra as diferentes etapas de tratamento para águas residuais urbanas.

Tabela 2. Níveis de tratamento para águas residuais urbanas. Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Remoção de resíduos presentes na água residual (e.g. trapos, ramos, areias) e gorduras que possam causar problemas de operação e manutenção em todo o sistema de tratamento.
Primário	Remoção de sólidos suspensos e da matéria orgânica associada a estes.
Primário Avançado	Remoção de sólidos suspensos e da matéria orgânica associada a estes, onde se inclui tipicamente a adição de um reagente ou uma etapa de filtração.
Secundário	Remoção de matéria orgânica biodegradável (dissolvida e suspensa) e sólidos suspensos.
Secundário com remoção de nutrientes	Remoção de matéria orgânica biodegradável (dissolvida e suspensa), sólidos suspensos e nutrientes (fósforo e/ou azoto).
Terciário	Remoção de sólidos suspensos (após tratamento secundário), normalmente por filtração ou tamisação, e/ou desinfecção (inativação de microrganismos patogénicos).
Avançado	Remoção de matéria dissolvida e suspensa que permaneceu no efluente após o tratamento biológico convencional, geralmente para fins de reutilização.

Num âmbito global, as águas residuais tratadas nas ETAR são maioritariamente descarregadas nas massas de água a jusante desta (Monte & Albuquerque, 2010). Todavia, tem-se verificado uma crescente preocupação em torno da reutilização de água residual tratada (AdP, 2018b; CE, 2018). Neste sentido, a qualidade exigida ao efluente final destinado a esse uso é superior àquela que é exigida aquando da descarga no meio recetor (D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998; IPQ, 2005).

Em Portugal, relativamente às descargas de águas residuais nas massas de água, o D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho define os locais de descarga como zonas sensíveis e zonas menos sensíveis. Quando a descarga de um efluente é efetuada em zonas sensíveis a exigência de qualidade do efluente final é maior do que nas zonas menos sensíveis.

2.2 Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas

2.2.1 Importância

O processo de desinfecção é responsável pela redução de microrganismos patogénicos presentes numa água residual. Esses microrganismos podem ser bactérias, vírus ou parasitas (hemintas e protozoários) (Degrémont-Suez, 2007; Lazaro *et al.*, 1998; Metcalf & Eddy, 2003). Os principais microrganismos patogénicos encontrados nas águas residuais, bem como as doenças associadas e os respetivos sintomas, estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Microrganismos patogênicos usualmente encontrados em águas residuais urbanas.
Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Tipo de microrganismo	Agente etiológico	Doença	Sintomas
Bactérias	<i>Escherichia coli</i>	Gastroenterite	Diarreia
	<i>Legionella pneumophila</i>	Pneumonia	Indisposição, dores musculares, febre, dor de cabeça e dificuldade em respirar
	<i>Shigella</i> (4 spp.)	Shigelose	n.e.
	<i>Salmonella typhi</i>	Febre tifóide	Febre alta, diarreia, úlceras no intestino delgado
	<i>Vibrio cholerae</i>	Cólera	Diarreia extremamente forte e desidratação
Protozoários	<i>Cryptosporidium parvum</i>	Criptosporidiose	Diarreia
	<i>Giardia lamblia</i>	Giardíase	Diarreia leve a forte, náuseas e indigestão
Helminthas	<i>Ascaris lumbricoides</i>	Ascaridíase	Infestação de lombrigas
	<i>Taenia saginata</i>	Teníase	n.e.
Vírus	Adenovírus (31 tipos)	Doença respiratória	n.e.
	Enterovírus (mais de 100 tipos, tais como: polio, echo, coxsackie vírus)	Gastroenterite, anomalias no coração e meningite	n.e.
	Rotavírus	Gastroenterite	n.e.
	Hepatite A	Hepatite infecciosa	Febre

n.e. – não especificado

O processo de desinfecção em águas residuais nem sempre é considerado e incluído nos sistemas de tratamento. A existência desta etapa está dependente do destino final da água residual (descarga em meios hídricos mais sensíveis e/ou reutilização). A inativação de microrganismos patogênicos é fundamental na reutilização de águas residuais urbanas tratadas (ARUT) a fim de evitar riscos para a saúde pública e para a biota (Monte & Albuquerque, 2010). A legislação em Itália relativa à descarga de ARUT afirma que as ETAR com capacidade superior a 2000 e.p. (equivalente populacional) deve incluir uma unidade de desinfecção (Collivignarelli *et al.*, 2017).

As águas residuais tratadas podem ser reutilizadas na rega de espaços verdes, na agricultura, em lavagens de ruas e viaturas e nas redes de incêndio (Monte & Albuquerque, 2010).

As bactérias coliformes são consideradas um bom indicador microbiológico em águas residuais (e também em águas para abastecimento público) e são facilmente detetáveis e quantificáveis. Os coliformes totais incluem todos os coliformes específicos e não específicos de material fecal. Incluem todos os bastonetes gram negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, que não formam esporos e fermentam lactose com produção de ácido e gás em 48 horas e a uma temperatura de 37 °C. Os coliformes fecais são um subgrupo dos coliformes totais e traduzem a contaminação fecal (fezes de origem humana ou de outros animais) de uma determinada água residual. De entre os coliformes que existem nas fezes de animais de sangue quente, mais de 90% são coliformes fecais. Apenas estes coliformes fermentam a lactose com produção de ácido e gás a 44 °C (Mara, 2004).

2.2.2 Processos de desinfecção convencionais

Os processos de desinfecção de águas residuais podem ser físicos, químicos ou bionaturais. Dos processos físicos, a radiação UV e os processos de membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) são os mais aplicados. Relativamente aos processos químicos, os compostos de cloro e o ozono são os mais utilizados. Por último, os processos bionaturais, como as lagoas de maturação e infiltração-percolação da água residual no solo, parecem ser opções viáveis quando o espaço físico não é um fator limitativo. Contudo, os processos de desinfecção mais utilizados em Portugal são a cloragem e a radiação UV (Monte & Albuquerque, 2010).

O cloro é o agente desinfetante que tem sido mais amplamente utilizado em águas residuais em todo o mundo (Collivignarelli *et al.*, 2018; Gori *et al.*, 2004; Metcalf & Eddy, 2003). Porém, muitas preocupações têm surgido ao longo dos anos relativamente ao seu uso. O cloro é altamente tóxico e portanto constitui um grande risco para a saúde pública aquando do seu transporte, armazenamento e manuseamento (Metcalf & Eddy, 2003). Adicionalmente, na presença de matéria orgânica, a utilização do cloro poderá dar origem à formação de trihalometanos. Estes compostos são conhecidos por serem mutagénicos e/ou carcinogénicos e, por isso, prejudiciais à saúde (Metcalf & Eddy, 2003). As concentrações residuais de cloro que se verificam em águas residuais tratadas são tóxicas para a biota aquática, mesmo quando presente a concentrações mais baixas (Souza *et al.*, 2015; Metcalf & Eddy, 2003). Em Portugal, no Anexo XVIII do D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto o valor limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais relativamente ao cloro residual total é de 1,0 mg.L⁻¹ e de 0,5 mg.L⁻¹ para o cloro residual livre. Em Itália, a legislação fixa o limite da concentração de cloro ativo em águas residuais tratadas em 0,2 mg.L⁻¹ (Collivignarelli *et al.*, 2017). Posteriormente à desinfecção com cloro, a concentração residual deste pode persistir durante muitas horas e por isso deve-se proceder a uma etapa de descloragem de forma a reduzir consideravelmente a toxicidade dos iões livres e combinados de cloro (EPA, 1999).

A radiação UV é também um processo muito utilizado na desinfecção de águas residuais. Contudo, muitas vezes a presença de sólidos suspensos totais (SST) acima das concentrações tipicamente encontradas em efluentes secundários (acima de 35 mg.L⁻¹) poderá comprometer a eficácia da desinfecção, uma vez que as partículas que se encontram em suspensão na água atuam como escudos de proteção dos microrganismos patogénicos, reduzindo assim a sua exposição à radiação (Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005; Lazarova *et al.*, 1998; Trujillo, Barrios, & Jimenez, 2008). Por outro lado, este processo de desinfecção não deixa residual na água tratada, potenciando o reaparecimento bacteriano. Para além do que foi referido anteriormente, a sua implementação pode ser algo morosa e os custos de exploração elevados devido ao elevado gasto energético e à manutenção (limpeza e troca de lâmpadas) dispendiosa (Metcalf & Eddy, 2003; Monte & Albuquerque, 2010).

Um processo de desinfecção ideal é aquele que garante a máxima eficiência na remoção de microrganismos patogênicos, sem produzir subprodutos tóxicos, e que seja viável a nível económico (Veschetti *et al.*, 2003). Quando a desinfecção é feita através de processos químicos pela adição de determinado reagente, deve-se também ter em consideração fatores como a segurança, a facilidade no manuseamento e armazenamento do reagente (Henao, Turolla & Antonelli, 2018). Na Tabela 4 resumem-se as principais características a considerar na escolha de um agente desinfetante.

Tabela 4. Características a considerar na escolha de um agente desinfetante. Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Característica	Descrição
Disponibilidade	Deve estar disponível em grandes quantidades e a um preço razoável e competitivo
Poder desodorizante	Deve desodorizar enquanto desinfeta
Homogeneidade	Deve ser uma solução homogénea
Interação	Deve atuar principalmente sobre as células bacterianas
Corrosividade	Não deve danificar metais
Toxicidade	Deve ser tóxico para os microrganismos, mas ser atóxico para as pessoas e animais
Solubilidade	Deve ser solúvel em água
Estabilidade	Deve manter os seus compostos ativos por um período de tempo mais longo
Segurança	Não deve ser um risco para a saúde aquando do seu transporte, armazenamento, manuseamento e uso

2.2.3 Fatores gerais que influenciam o desempenho da desinfecção

A eficiência de remoção de microrganismos patogênicos depende de fatores como: características físico-químicas das águas residuais; tempo de contacto da água residual com o agente desinfetante; dose/concentração do agente desinfetante; temperatura ambiente; características hidráulicas do escoamento das águas residuais no reator de desinfecção. Uma das variáveis mais importantes no processo de desinfecção é o tempo de contacto (Metcalf & Eddy, 2003).

A utilização de multi-barreiras é a abordagem que oferece maior eficiência na remoção de parasitas (Liberti & Notarnicola, 1999). Segundo Zanetti *et al.* (2006) quando se recorre apenas à filtração como tratamento terciário os resultados não são os mais satisfatórios relativamente à redução de microrganismos, mas a filtração demonstra ser uma mais valia como etapa preliminar a um processo de desinfecção.

2.3 Ácido peracético

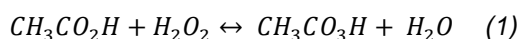
2.3.1 Usos

O PAA tem sido amplamente utilizado como desinfetante e esterilizante em diversos ramos da indústria, tais como, alimentos e bebidas, medicina e farmacêutica, pasta de papel, têxteis (Kitis, 2004), na agricultura (Lefevre, Audic & Ferrand, 1992), em lamas resultantes de águas residuais (Baldry & French, 1989b) e no controlo de *Legionella* em hospitais (Ditommasso *et al.*, 2005).

O bom desempenho deste desinfetante nas várias indústrias resultou na hipótese de considera-lo como agente desinfetante de águas residuais (Kitis, 2004).

2.3.2 Composição e propriedades

O ácido peracético ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$), também denominado por ácido peroxiacético ou hidroperóxido de acetilo ou ácido etanoperoxóico, é um peróxido orgânico com um elevado poder oxidante que resulta da reação entre o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), como se pode verificar em (1) (Alasri *et al.*, 1992; Gehr, Cochrane & French, 2002; Lefevre *et al.*, 1992).



O ácido peracético (PAA) está disponível comercialmente na forma de uma mistura aquosa quaternária equilibrada, contendo ácido acético, peróxido de hidrogénio, ácido peracético e água (H_2O) (Alasri *et al.*, 1992; Gehr *et al.*, 2002; Gehr *et al.*, 2003). É usual recorrer-se à utilização de um catalisador nesta reação, sendo o mais comum o ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Block, 1991) citado por (Kitis, 2004). O PAA decompõe-se em ácido acético, água e oxigénio e a sua taxa de decaimento pode ser afetada pelas características da água residual (Henao *et al.*, 2018; Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005). O PAA é um peróxido orgânico e, portanto, pode conter radicais peróxidos que promovem a instabilidade e a combustão. Em geral, os peróxidos são considerados termodinamicamente instáveis (Block, 1991) citado por (Kitis, 2004).

As concentrações de PAA comercialmente disponíveis variam entre 1 e 40% (Henao *et al.*, 2018; PeroxyChem, 2018a; Sigma-Aldrich - Merck KGaA, 2018; Solvay Interlox, 2018). Apesar desta variedade, muitas indústrias utilizam soluções de PAA entre 10 e 15% (Kitis, 2004), pois as soluções que contêm mais que 15% de PAA começam a apresentar um grau de instabilidade e reatividade maior e, conseqüentemente, o risco de explosão aumenta (Block, 1991) citado por (Kitis, 2004). O PAA deve ser armazenado a uma temperatura inferior a 30 °C (Wang, Liao & Shu, 2015). Uma solução com 40% de PAA perde cerca de 1 - 2% dos seus compostos ativos por mês, já uma solução de PAA a 1% (solução mais diluída) perde metade dos seus compostos ativos, por hidrólise, em apenas 6 dias (Block, 1991) citado por (Kitis, 2004).

Apesar do peróxido de hidrogénio ser também por si só um desinfetante, e este contribuir com o seu poder desinfetante na solução de PAA, o PAA é um agente desinfetante mais eficaz uma vez que apresenta um poder antimicrobiano maior do que o próprio H_2O_2 (Baldry & French, 1989a; Kitis, 2004). Adicionalmente, o H_2O_2 como composto único requer doses muito mais elevadas do

que o PAA para o mesmo nível de desinfecção (Kitis, 2004; Wagner, Brumelis & Gehr, 2002). Não obstante que, apesar do PAA ter um poder biocida maior, a contribuição do H_2O_2 na solução de PAA é um fator a ter em conta e que não deve ser desprezado (Flores *et al.*, 2014). O H_2O_2 presente na solução de PAA tem um efeito sinérgico no mecanismo de desinfecção através dos radicais hidroxilos que permite criar (Kitis, 2004; Luukkonen *et al.*, 2015). Por outro lado, o rácio PAA / H_2O_2 e possíveis estabilizadores utilizados na solução têm efeitos na sua posterior decomposição (Liu *et al.*, 2014). Assim, a sua percentagem na solução de PAA é algo importante a ter em conta. A percentagem de peróxido de hidrogénio pode ir até 30% (PubChem, 2018), mas segundo *PeroxyChem* (2018b) e *Solvay Interlox* (2018), com os seus produtos comercializados *VigorOx*[®] e *Oxystrong*[®], respetivamente, o rácio ideal de PAA / H_2O_2 parece ser 15% / 23% nas soluções com aplicação em águas residuais.

O armazenamento do PAA poderá ser feito em recipientes de vidro, alumínio puro, aço inoxidável e na maioria dos plásticos. O aço plano, o ferro galvanizado, o cobre, o latão e o bronze são materiais suscetíveis à reação com o PAA e consequente à corrosão (Fraser, Godfree & Jones, 1985). O aço carbono não é o material mais indicado para estar em contacto com o PAA (Luukkonen *et al.*, 2015). Na Tabela 5 apresentam-se algumas propriedades do PAA.

Tabela 5. Propriedades do ácido peracético. Fonte: Sigma-Aldrich - Merck KGaA, 2013; Paré, 2015; Santoro *et al.*, 2015; USDA - United States Department of Agriculture, 2016; PeroxyChem, 2018b

Estado físico	Líquido
Cor	Incolor
Odor	Picante, com um cheiro similar ao vinagre
Densidade (g/cm³)	1,04 a 1,15
Ponto de congelamento (°C)	- 26 a - 49
Ponto de inflamação (°C)	> 42
pH	< 2
Solubilidade	Completamente solúvel em água e solventes orgânicos polares
Potencial de oxidação (V)	1,81
pKa	8,2

O poder germicida de um desinfetante baseia-se em mecanismos de oxidação-redução (Metcalf & Eddy, 2003). O dióxido de cloro, o cloro, o hipoclorito de sódio e ainda o peróxido de hidrogénio apresentam um potencial de oxidação de 1.27, 1.36, 1.49 e 1.78, respetivamente. Comparativamente com o PAA estes apresentam um potencial de oxidação inferior (Metcalf & Eddy, 2003).

A exposição ao PAA pode causar irritação e possíveis danos permanentes à pele, aos olhos e ao sistema respiratório (Luukkonen & Pehkonen, 2017).

2.3.3 Modo de atuação

O ácido peracético como agente desinfetante de águas residuais e oxidante de (micro)poluentes atua com base na formação de radicais livre altamente oxidantes, como os radicais hidroxilos ($\text{OH}\cdot$), o anião superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), o radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) e ainda os radicais orgânicos $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ e $\cdot\text{CH}_3$. Estes radicais são espécies reativas do oxigênio, ou também designado de oxigênio reativo (ROS) (Shi & Li, 2007). Segundo Flores *et al.* (2014) e Rokhina *et al.* (2010), os radicais hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) e os radicais orgânicos ($\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ e $\cdot\text{CH}_3$) são os mais relevantes.

Ainda assim, o modo como o PAA atua ainda não é totalmente conhecido (Kitis, 2004; Santoro *et al.*, 2007). Block (1991) citado por Santoro *et al.* (2007) refere que o seu modo de atuação é semelhante ao dos agentes oxidantes em geral e ao dos outros peróxidos. Segundo Lubello, Caretti e Gori (2002), a forma como o PAA atua é através da libertação de radicais hidroxilos ($\text{OH}\cdot$). Por outro lado, Lefevre *et al.* (1992) e Liberti & Notarnicola (1999) referem que o mecanismo de desinfecção é através da libertação de oxigênio ativo.

Os processos de oxidação avançados (AOP) baseiam-se na criação e utilização de radicais hidroxilos. Estes têm um forte poder de oxidação e destroem compostos que à partida não conseguem ser oxidados pelos oxidantes mais convencionais, tal como o oxigênio, o ozono e o cloro. Os radicais hidroxilos podem ser utilizados eficazmente para oxidar microrganismos e material orgânico refratário presentes em águas residuais e reagem com os compostos dissolvidos até que estes sejam completamente mineralizados. Uma vez que a meia-vida dos radicais hidroxilos é curta, na ordem dos microssegundos, não é possível atingir grandes concentrações (Metcalf & Eddy, 2003). Por outro lado, os radicais orgânicos além de terem um tempo de meia-vida maior que os radicais $\text{OH}\cdot$, segundo Block (2001) e Clapp *et al.* (1994) citados por Luukkonen e Pehkonen (2017) são mais eficazes na ação antimicrobiana.

2.3.4 Cinética da decomposição

A cinética da decomposição do PAA num efluente contribui para estimar o tempo que este permanece no efluente e também para avaliar quais as características físico-químicas que podem influenciar a sua degradação (Cavallini *et al.*, 2013b). Esta pode ser modelada considerando uma cinética de primeira ordem ou uma cinética de ordem zero (Luukkonen & Pehkonen, 2017). Na Tabela 6 resumem-se, segundo a literatura consultada, algumas cinéticas de decomposição determinadas para o PAA.

Tabela 6. Cinética da decomposição aquosa do PAA. Fonte: adaptado de Luukkonen e Pehkonen (2017)

Dose (mg/L)	Efluente	Ordem	k_β	Consumo inicial de PAA (mg/L)	$t_{1/2}$ (min)	Referências
21 - 28	Primário	1ª	0,037	19,410	18	Falsanisi <i>et al.</i> , 2006
10	Secundário	1ª	0,009	-	79	Cavallini <i>et al.</i> , 2013b
1,5 - 8,5	Secundário	1ª	0,003	0,440	248	Falsanisi <i>et al.</i> , 2006
1 - 15	Secundário	1ª	0,007	0,415	99	Rossi <i>et al.</i> , 2007
1 - 16	Secundário	1ª	0,009	0,785	77	Rossi <i>et al.</i> , 2007
4 - 8	Secundário	0	0,016	0,800	100 - 225	Dell'Erba <i>et al.</i> , 2004
15	Terciário	0	0,036	1,424	189	Luukkonen <i>et al.</i> , 2015
15	Terciário	0	0,042	0,925	168	Luukkonen <i>et al.</i> , 2015

k_β – constante ($\beta=0$ ou 1), $t_{1/2}$ – meia-vida

A decomposição do PAA dá-se através de três mecanismos: hidrólise, decomposição espontânea e decomposição catalisada por metais de transição (Yuan, Ni & Van Heiningen, 1997). Os fatores que afetam a decomposição do PAA são: a dose aplicada, o modo de aplicação, a temperatura, o pH, a quantidade de matéria orgânica, a presença de sólidos, a salinidade e a dureza da água (Asensio *et al.*, 2015; Falsanisi *et al.*, 2006; Lazarova *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 2014; Sánchez-Ruiz, Martínez-Royano & Tejero-Monzón, 1995).

Segundo Antonelli *et al.* (2013), a cinética que melhor caracteriza a decomposição do PAA em águas residuais é a de 1ª ordem, ou seja, dependente da dose inicialmente aplicada. A equação (2) foi obtida considerando uma cinética de 1ª ordem e depende de um termo de consumo oxidativo inicial, de acordo com Haas & Finch (2001):

$$D_t = (D_0 - OC) \times e^{-kt} \quad (2)$$

Em que: D_t (mg.L⁻¹) = concentração residual do desinfetante no tempo t ; D_0 (mg.L⁻¹) = dose de desinfetante aplicada; OC (mg.L⁻¹) = consumo oxidativo inicial; k (min⁻¹) = constante cinética; t (min) = tempo de contacto.

Tanto o decaimento natural do desinfetante como o consumo oxidativo inicial do mesmo deve ser considerado na escolha da dose a aplicar (Antonelli *et al.*, 2013). A biodegradabilidade também deve ser um parâmetro a ter em consideração quando se quer avaliar a eficiência da desinfecção (Lazarova *et al.*, 1998).

2.3.5 Parâmetros que influenciam o seu desempenho

Fatores como a natureza e a concentração da matéria orgânica, a presença de sólidos suspensos, a concentração inicial e tipo de microrganismos, o pH e o tempo de contacto influenciam a eficiência do PAA (Antonelli *et al.*, 2013; Sánchez-Ruiz *et al.*, 1995). Além dos parâmetros referidos é essencial que a mistura do desinfetante com a água residual a tratar seja eficaz, podendo este fator tornar-se num fator limitante à eficiência da desinfecção (Liberti & Notarnicola, 1999).

Relativamente à matéria orgânica presente no efluente, quando este apresenta valores mais elevados, as doses de PAA a aplicar são mais elevadas (Baldry & French, 1989a; Baldry, French & Slater, 1991; Luca *et al.*, 2008). A eficácia do PAA pode ficar comprometida caso o efluente apresente um valor elevado de CQO (Gehr *et al.*, 2003). No entanto, o PAA é menos afetado pela matéria orgânica presente na água residual do que outros oxidantes químicos usados na desinfecção (e.g. cloro) (Bell, Sun & Thompson, 2013).

O tempo de contacto é uma das variáveis mais importantes no processo de desinfecção (Metcalf & Eddy, 2003).

A presença de sólidos suspensos e o tamanho das partículas têm efeito sobre o desempenho do PAA, contudo esse efeito parece ser mínimo (McFadden *et al.*, 2017). A eficácia do PAA mostrou não ser influenciada aquando de uma concentração de SST entre 10 e 40 mg.L⁻¹ (Lazarova *et al.*, 1998). Uma desinfecção eficaz pode ser alcançada com uma concentração de SST até 100 mg.L⁻¹ (Lefevre *et al.*, 1992).

O PAA tem um melhor desempenho a pH < 8,2, isto é, quando o pH é inferior à sua constante de dissociação ácida (pKa) (Bell *et al.*, 2013). A um pH superior, o PAA estaria maioritariamente na sua forma dissociada, ou seja, inativa (Sánchez-Ruiz *et al.*, 1995). Por esta razão, este tem um melhor desempenho em condições neutras/ligeiramente ácidas (Baldry & French, 1989a; Baldry *et al.*, 1991; Sánchez-Ruiz *et al.*, 1995). A sua eficácia diminuiu quando os valores de pH são superiores 7,5 (McFadden *et al.*, 2017), no entanto o PAA apresenta uma boa eficácia até um pH próximo de 9 (Bell *et al.*, 2013).

A concentração inicial e o tipo de microrganismos presentes na água residual a tratar têm influência na eficiência do processo de desinfecção (Rudd & Hopkinson, 1989). Além disso, a exigência requerida no final da desinfecção relativamente a determinados parâmetros microbiológicos influencia a dose de desinfetante a aplicar. Por exemplo, o PAA é eficaz na inativação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, mas em relação aos parasitas *Giardia lamblia* cysts e *Cryptosporidium parvum* oocysts o mesmo pode não se verificar (Liberti & Notarnicola, 1999). Segundo Baldry, French & Slater (1991) a E.Coli e a MS2 coliphage apresentaram uma baixa resistência ao PAA, enquanto que o poliovírus Lsc1 ATCC VR59, o echovirus e coxsackievirus apresentaram uma resistência superior (Baldry *et al.*, 1991).

Da mesma forma, quando o objetivo é eliminar vírus, a eficácia da desinfecção depende do tipo de vírus que se quer eliminar. Relativamente ao PAA, este requer a aplicação de doses elevadas e/ou tempos de contacto maiores quando o objetivo é eliminar vírus (Lazarova *et al.*, 1998).

2.3.6 Consequências da sua utilização

A presença de ácido acético no efluente desinfetado com PAA está associada ao potencial recrescimento microbiano. No entanto, para doses de 2 a 15 mg.L⁻¹, após 5-10 horas da desinfecção deixa-se de observar PAA residual na ART (Antonelli *et al.*, 2013). As bactérias são

incapazes de recuperarem dos danos causados pelo PAA e deste modo não se verifica recrescimento bacteriano (Antonelli *et al.*, 2006).

Por outro lado, Lazarova *et al.* (1998) após a desinfecção de uma ART e posterior diluição com água do mar, observou um recrescimento bacteriano após dois dias e referiu ainda que o stress marítimo tem de ser considerado para se ter ideia dos efeitos da desinfecção a longo prazo. Lefevre, Audic & Ferrand (1992) também verificaram atividade bacteriana, um dia após a desinfecção com PAA, e esta perlongou-se nos 4 dias seguintes. De notar que este recrescimento foi verificado em água do mar artificial. Após 5 dias observou-se um decrescimento da população bacteriana até esta atingir a mesma quantidade que se encontrava inicialmente (Lefevre *et al.*, 1992). Para quantificar o recrescimento bacteriano, Kelner (1951) recomenda um índice denominado DR, expresso na equação (3):

$$DR = \frac{N_r - N_d}{N_0 - N_d} \quad (3)$$

Em que: DR = grau de reativação (*Degree of Reactivation*); N_0 = número inicial de microrganismos; N_d = número de microrganismos que sobreviveram à desinfecção; N_r = número de microrganismos após um tempo fixo em que se observa recrescimento.

A desinfecção com PAA está associada a um aumento da matéria orgânica nos efluentes tratados (Lefevre *et al.*, 1992; Luna-Pabello *et al.*, 2009). Segundo Lazarova *et al.* (1998) o doseamento de 5 mg.L⁻¹ de PAA aumenta o COT em 1,5 vezes e 10 mg.L⁻¹ de PAA aumenta o COT em 3 vezes. Nas mesmas condições a CBO poderá quadruplicar (Lazarova *et al.*, 1998). Segundo Kitis (2004) por cada 5 mg.L⁻¹ de PAA poderão formar-se 13 mg.L⁻¹ de ácido acético, isto considerando a estequiometria relativa à decomposição do PAA, resultando num aumento de 14 mg.L⁻¹ na CQO. Segundo Cavallini *et al.* (2013b) por cada 10 mg.L⁻¹ de PAA há um aumento de cerca de 20 mg.L⁻¹ na CQO.

Relativamente ao pH, uma vez que o PAA é formado através de ácido acético (e de peróxido de hidrogénio) é expectável que após a sua utilização se verifique um decréscimo de pH (Hey *et al.*, 2012). Segundo Luukkonen *et al.* (2014) a adição de PAA a uma ART poderá levar à diminuição do pH da mesma.

2.3.7 Subprodutos

O PAA decompõe-se em ácido acético, oxigénio e água, mas a possibilidade de produzir subprodutos nocivos não pode ser ignorada. A formação de subprodutos ocorre quando o agente desinfetante reage com os compostos oxidáveis (matéria orgânica, contaminantes antropogénicos, cloretos, brometos e iodetos) (Dell'Erba *et al.*, 2007; Liberti & Notarnicola, 1999). A maioria dos subprodutos identificados na literatura, aquando da desinfecção com PAA, foram os ácidos carboxílicos, que não são conhecidos como mutagénicos. Subprodutos como aldeídos e cetonas foram também encontrados após a desinfecção de ART com PAA, mas em concentrações baixas na ordem dos µg.L⁻¹ (Henao *et al.*, 2018).

Mesmo na presença de elevado COT, os subprodutos resultantes da desinfecção com PAA apresentam uma quantidade reduzida ou até mesmo nula (Trujillo *et al.*, 2008). Segundo Crathorne (1991) citado por Dell'Erba *et al.* (2007) observou-se a presença de aldeídos, considerados hepato-toxinas, numa água residual desinfetada com PAA, mas a uma concentração baixa ($< 30 \mu\text{g.L}^{-1}$). Por outro lado, Liberti & Notarnicola (1999) não registaram subprodutos considerados expectáveis, nomeadamente epóxidos totais e 2/4/2,4 cloro-fenóis, aquando da desinfecção com PAA.

Cavallini *et al.* (2013b) após aplicarem uma dose de 10 mg.L^{-1} de PAA também não verificaram a presença de subprodutos tais como *nonanal*, *decanal*, *chlorophenol* e *1-methoxy-4-methylbenzene* na ART. Quando se utilizam doses moderadas de PAA (2 e 4 mg.L^{-1}) não se verifica a formação de subprodutos genotóxicos ou pelo menos estes apresentam uma quantidade pouco significativa (Crebelli *et al.*, 2005).

Booth & Lester (1995) testaram uma concentração de 30 mg.L^{-1} de PAA e um tempo de contacto de 14 horas e verificaram um aumento na concentração de subprodutos halogenados (AOX), o que levou à formação de subprodutos bromados na água residual tratada. Shah *et al.* (2015) testaram concentrações elevadas de PAA (150 mg.L^{-1}) e tempos de contacto longos (5 dias) e verificaram que estes podem levar à formação de subprodutos bromados que podem ser prejudiciais à saúde. É importante referir que a fração de H_2O_2 presente na solução de PAA influencia a formação de subprodutos halogenados (Henaó *et al.*, 2018). Estes estudos sugerem que o PAA pode formar subprodutos que podem ser prejudiciais à saúde, mas tal só acontece em condições que são quase “irreais” ou impraticáveis no processo de desinfecção de águas residuais (Henaó *et al.*, 2018).

Todavia, segundo Pedersen, Brodersen & Cecil (2013), os subprodutos que resultam da desinfecção com PAA revelam ser menos prejudiciais que qualquer outro desinfetante químico já estudado (e.g. compostos de cloro).

2.3.8 Remoção de poluentes emergentes

Todos os dias são lançados muitos compostos químicos para as águas residuais através da população em geral, indústrias e agricultura. Todas estas práticas produzem vários poluentes que entram no ciclo da água. Estes poluentes podem causar impactes ambientais nos ecossistemas aquáticos, potenciando problemas de saúde pública (Deblonde, Cossu-Leguille & Hartemann, 2011).

Segundo Debonde *et al.* (2011), poluentes emergentes são novos produtos ou químicos sem regulamentação em que se desconhece os efeitos sobre o ambiente e sobre a saúde pública.

Atualmente existe uma grande preocupação na remoção de micropoluentes mais resistentes, como fármacos e disruptores endócrinos, das águas residuais (Luukkonen *et al.*, 2015), uma vez que estes apresentam um risco significativo para os ecossistemas aquáticos assim como para a saúde pública. Por conseguinte, a Comissão Europeia criou em 2015 uma lista de vigilância de

determinadas substâncias: 17-alfa-etinilestradiol (EE2), 17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1), Diclofenac, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol, 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo, antibióticos da família dos macrólidos (nomeadamente eritromicina, claritromicina e azitromicina), metiocarbe, neonicotinoides (nomeadamente imidaclopride, tiaclopride, tiametoxame, clotianidina e acetamipride), oxadiazão e por último o trialato (CE, 2015).

Hey *et al.* (2012) testaram o PAA na remoção de determinados fármacos, nomeadamente 4 anti-inflamatórios (diclofenac, ibuprofen, naproxen e ácido mefenâmico) e dois agentes reguladores de lípidos (gemfibrozil e ácido clofíbrico), e este mostrou ter potencial na remoção destes compostos. De notar que os melhores resultados foram alcançados com doses elevadas (cerca de 50 mg.L⁻¹) e em que a CQO do efluente em análise era baixa (31 a 49 mg O₂.L⁻¹). Porém, a doses mais baixas (2,5 a 15 mg.L⁻¹) e em que a CQO do efluente era baixa, o PAA mostrou ainda assim reduções significativas para o ácido mefenâmico. Relativamente ao diclofenac, este teve reduções superiores a 90% aquando de uma dose de 25 mg.L⁻¹ de PAA e tendo em conta que a CQO do efluente era aproximadamente 49 mg O₂.L⁻¹.

Segundo Semedo (2018) e Portela (2018), o PAA mostrou-se um desinfetante eficaz na remoção total de 17-alfa-etinilestradiol (EE2) e de 17-beta-estradiol (E2), para uma dose de 15 mg.L⁻¹ e um tempo de contacto de 20 minutos.

2.3.9 Doses e tempos de contacto aplicáveis

A dose a aplicar de um determinado desinfetante e o respetivo tempo de contacto dependem fortemente da qualidade da água residual (Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005). O PAA é um biocida forte que consegue eliminar uma ampla variedade de microrganismos presentes em águas residuais (Baldry & French, 1989a). Este biocida é conhecido principalmente, na desinfeção de águas residuais, pelo seu poder bactericida (Kitis, 2004; Luukkonen & Pehkonen, 2017; Morris, 1993). A eficácia de um agente desinfetante depende do tipo, da natureza e da condição dos microrganismos. Por exemplo, os esporos bacterianos são muito resistentes e os desinfetantes convencionais têm pouco ou nenhum efeito sobre estes (Metcalf & Eddy, 2003).

A eficácia do PAA na inativação/destruição de patógenos varia, seguindo esta ordem decrescente de eficácia: bactérias > vírus > esporos bacterianos > cistos protozoários (Rudd & Hopkinson, 1989).

Na Tabela 7 são apresentados, de forma sintética, alguns dados referentes a doses de PAA e tempos de contacto aplicados a efluentes secundários e terciários. Além disso são também apresentados os parâmetros microbiológicos analisados e a redução desses microrganismos após a aplicação de PAA.

Tabela 7. Doses de PAA e tempos de contacto aplicáveis a efluentes secundários e terciários

Dose (mg/L)	Tempo de contacto (min)	% PAA	Efluente	Parâmetros microbiológicos analisados	Redução em unidades logarítmicas	Referências
1 - 10	5	n.e.	Secundário	CF e FS	> 3	Baldry & French, 1989a
5 - 7	30 - 60	10	Secundário	Enterovírus Salmonela Shigella <i>E. coli</i>	0,1 IT 2,2 IT	Lefevre <i>et al.</i> , 1992
0,6 - 1,6	120	12	Secundário	CF	2 - 3	Wagner <i>et al.</i> , 2002
0,6 - 4	60	12	Secundário	CF	0,76 - 3,90	Gehr <i>et al.</i> , 2002
1	15 - 20	15	Secundário	CT, CF e FS	n.e.	Collivignarelli, Bertanza & Pedrazzani, 2000
2 - 7	27	15	Secundário	CT e <i>Enterococci</i>	3	Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005
4	10	n.e.	Secundário	<i>E. coli</i>	2	Santoro <i>et al.</i> , 2007
5	20	n.e.	Secundário	CT e CF	4 - 5	Morris, 1993
5 - 10	35 - 50	15	Secundário	<i>E. coli</i>	4	Rossi <i>et al.</i> , 2007
10	10	n.e.	Secundário	CT, CF e FS	3	Lazarova <i>et al.</i> , 1998
2	5	n.e.	Terciário	CF	2	Baldry & French, 1989a
1,5 - 2	10 - 15	12	Terciário	<i>E. coli</i>	n.e.	Luukkonen <i>et al.</i> , 2014
2 - 15	12 - 36	15	Terciário	CF	0,45 - 4,5	Antonelli <i>et al.</i> , 2006
1 - 500	5 - 60	15,5	Terciário	CT	1 - 5	Liberti <i>et al.</i> , 2000
15	36	n.e.	Terciário	CT, CF e <i>E. coli</i>	4	Mezzanotte <i>et al.</i> , 2007

IT – Inativação Total; n.e. – não especificado; CT – coliformes totais; CF – coliformes fecais; FS – faecal streptococci;

Um efluente terciário, isto é, um efluente secundário que foi submetido a algum tipo de tratamento adicional (e.g. filtração), é considerado um efluente de boa qualidade e por isso quando é submetido a um processo de desinfecção com PAA, a dose requerida é mais baixa (1 - 3 mg.L⁻¹) (Rossi *et al.*, 2007).

2.3.10 Determinação do PAA residual

A determinação do PAA residual é importante para determinar a dose ótima para a desinfecção, evitando assim o doseamento de desinfetante em excesso e o possível aumento da CQO (Cavallini *et al.*, 2013a). Além disso, segundo Lazarova *et al.* (1998), os processos químicos de desinfecção podem alterar as características físico-química das águas residuais tratadas devido à presença do agente desinfetante após a desinfecção. O facto da água residual tratada ter uma concentração residual após a desinfecção pode ter efeitos sobre a própria água residual tratada e/ou sobre o meio recetor. De qualquer modo, segundo Antonelli *et al.* (2006) a concentração residual de PAA tornou-se insignificante após a desinfecção (cerca de 5 a 11 horas, variou segundo as doses testadas).

2.3.11 Análise de custos

Os custos relativos à utilização de um desinfetante dependem da sua disponibilidade, da qualidade exigida ao efluente final, da composição da água residual a tratar, da situação de mercado e do fator de escala (Liberti & Notarnicola, 1999).

Os custos de investimento em equipamento e construção de novos órgãos para a adoção do PAA como agente desinfetante nas ETAR são muito baixos ou mesmo nulos quando a opção de desinfecção já adotada é o cloro, uma vez que os tempos de contacto de ambos são semelhantes, bem como os equipamentos necessários para o seu doseamento e mistura (Bell *et al.*, 2013).

De acordo com Collivignarelli *et al.* (2000) o custo de investimento de sistemas de desinfecção para águas residuais urbanas tratadas biologicamente é de: UV > ozono > PAA > dióxido de cloro (do custo mais elevado para o mais baixo).

No estudo de Liberti & Notarnicola (1999) o custo de tratamento estimado para um efluente terciário, aplicando uma dose de 10 mg.L⁻¹ de PAA e considerando um tempo de contacto de 30 minutos foi de 0,0645 €.m⁻³. Deste modo conseguiu-se reduzir os coliformes totais até 240 NMP/100 mL.

No trabalho de Liberti *et al.* (2000) testaram-se doses de 4 a 14 mg.L⁻¹ de para três cenários, nos quais os valores dos coliformes totais no final da desinfecção teriam de ser inferiores a 23 NMP/100 mL, 200 NMP/100 mL e 1 000 NMP/100 mL. Para todos os cenários o PAA foi eficaz, ou seja, o objetivo foi conseguido. Contudo, verificou-se um aumento do custo operacional da ETAR em estudo em 64, 42 e 27%, respetivamente.

Segundo Nurizzo, Bonomo & Malpei (2001) o custo de tratamento referente à desinfecção recorrendo ao PAA pode variar entre 0,048 e 0,098 €.m⁻³, dependendo da qualidade microbiológica requerida no efluente final.

De acordo com Luukkonen *et al.* (2015) refere que o custo operacional da desinfecção com o PAA é de 0,026 €.m⁻³, aplicando uma dose de 3 mg.L⁻¹.

2.3.12 Combinação com radiação UV

Num estudo de Caretti & Lubello (2003) avaliou-se a hipótese de combinar o PAA com a radiação UV e verificou-se uma sinergia entre ambas. Os níveis de inativação dos microrganismos, utilizando doses iguais, foram superiores quando se adicionou o PAA a montante dos UV, comparativamente a adicionar o PAA a jusante dos UV. A maior eficiência associada à adição de PAA a montante dos UV deve-se, segundo os autores, à formação de radicais livres aquando da fotólise do PAA. Por outro lado, Koivunen & Heinonen-Tanski (2005) testaram a combinação de peróxido de hidrogénio com os UV e não verificaram um efeito sinérgico.

Os resultados experimentais obtidos por Gori *et al.* (2004) indicam que a um tratamento terciário que inclua filtração e posterior desinfecção através da combinação do PAA com os UV é um tratamento efetivo relativamente à remoção de bactérias, *E. coli* e coliformes totais.

2.3.13 Locais onde já se estudou a sua utilização

Segundo a literatura consultada há poucos estudos à escala real que utilizem baixas doses de PAA ($1 - 2 \text{ mg.L}^{-1}$) no processo de desinfecção (Bonetta *et al.*, 2017). No entanto, o PAA já foi testado à escala real em Itália e na Finlândia (Luukkonen *et al.*, 2014) e também nos Estados Unidos da América (Linden *et al.*, 2017; Wessel-Fuss, 2018).

2.4 Bioensaios

As descargas de águas residuais são a principal causa de poluição aquática nos países industrializados (Reemtsma *et al.*, 2006). A avaliação real do risco associado à descarga de águas residuais no meio aquático tornou-se num grande desafio (Prasse *et al.*, 2015). As ETAR conseguem diminuir o nível de poluição de um determinado efluente, mas não o conseguem eliminar por completo (Mendonça *et al.*, 2011). O uso de desinfetantes diminui o risco de infeções, mas pode potenciar o risco toxicológico (Metcalf & Eddy, 2003). Devido ao aumento das secas nos últimos anos, provavelmente devido às mudanças climáticas, o potencial de diluição dos rios tem sido cada vez menor (Engert *et al.*, 2013).

Os bioensaios (i.e. ensaios ecotoxicológicos) são uma ferramenta que permite avaliar o potencial efeito toxicológico que uma determinada substância (e.g. ácido peracético) ou uma solução aquosa mais complexa (e.g. água residual urbana) tem sobre determinados organismos aquáticos (ECETOC, 2004; Gargosova & Urminska, 2017). Os resultados destes ensaios são úteis na medida em que podem indicar potenciais problemas relacionados com a biota aquática, o ambiente e a saúde pública (ECETOC, 2004; Metcalf & Eddy, 2003).

Uma amostra de água residual é uma mistura complexa que contém compostos orgânicos e inorgânicos que são solúveis ou insolúveis. As abordagens WEA (*Whole Effluent Assessment*) (ECETOC, 2004), WET (*Whole Effluent Toxicity*) (Rizzo, 2011) e DTA (*Direct Toxicity Assessment*) (van Dam & Chapman, 2002) baseiam-se na avaliação de potenciais efeitos tóxicos associados à descarga de efluentes no meio aquático. Desta forma, é possível verificar se o sistema de tratamento é suficiente para baixar o nível de impacto do efluente sobre o ecossistema aquático até um nível considerado aceitável (Gargosova & Urminska, 2017). Por outro lado, uma água residual pode ter influência sobre os organismos por si só ou interferir com a biodisponibilidade de substâncias tóxicas possivelmente presentes. Assim, efetuam-se análises isoladas a determinadas substâncias de modo a perceber se essas são tóxicas para os organismos em estudo. Porém, a análise isolada de determinadas substâncias não permite avaliar eventuais efeitos sinérgicos ou antagónicos entre diferentes substâncias presentes no efluente (Antonelli, Mezzanotte & Panouillères, 2009; Metcalf & Eddy, 2003). Além disso, o efeito tóxico de substâncias desconhecidas apenas pode ser avaliado através de testes de toxicidade ao efluente como um todo (Sponza, 2006). Em suma, uma avaliação que se aproxima do cenário real parece ser uma abordagem mais indicada para as ARUT (Monarca *et al.*, 2000).

Para avaliar a qualidade e os efeitos dos efluentes descarregados no meio recetor é usual recorrer-se à análise de parâmetros físico-químicos (e.g. temperatura, pH, CQO, turvação, sólidos suspensos totais) (Mitchell, Burgess & Stuetz, 2002). Porém, as análises químicas a uma água residual são geralmente insuficientes para se concluir com maior rigor sobre a qualidade da água, uma vez que esta contém uma grande quantidade e variedade de compostos químicos e alguns até se encontram em concentrações tão baixas que nem se conseguem detetar ou quantificar. Além do referido anteriormente, é também muito difícil prever a toxicidade de uma água residual complexa recorrendo apenas a análises químicas, devido aos efeitos sinérgicos ou antagónicos entre os compostos químicos (Mendonça *et al.*, 2013). Outro aspeto que pode ser difícil detetar recorrendo apenas às análises químicas é a possível degradação de poluentes que pode levar ao aumento ou diminuição da sua toxicidade (Bundschuh, 2014). Portanto, os bioensaios podem e devem ser utilizados como complemento na avaliação da qualidade do efluente tratado, em paralelo com as análises físico-químicas e microbiológicas (ECETOC, 2004; Gargosova & Urminska, 2017; Mendonça *et al.*, 2011; Neale *et al.*, 2017).

Os bioensaios podem ser de toxicidade, bioacumulação e biodegradabilidade. Os testes de toxicidade são classificados de acordo com a duração (curta, média ou longa), o funcionamento (estático, semi-estático ou contínuo) e o tipo de teste a realizar (*in vitro* através de placas de petri ou tubos de ensaio; *in vivo* utilizando os organismos vivos; *in situ*, fazendo o teste no local onde se quer avaliar o seu efeito) (ECETOC, 2004; Metcalf & Eddy, 2003; Prasse *et al.*, 2015).

Na Tabela 8 estão descritos alguns termos usados para avaliar os efeitos de contaminantes nos organismos aquáticos.

Tabela 8. Termos usados para avaliar os efeitos de contaminantes nos organismos aquáticos. Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Termo	Descrição
<i>Effective Concentration (EC_x)</i>	Concentração da substância em análise que causa determinados efeitos em x % da população testada num certo período de tempo. O termo mais comum é o EC ₅₀ que permite obter a concentração estimada da substância em análise responsável pela inibição de crescimento/imobilidade de 50% da população testada, num determinado período de tempo.
<i>Inhibiting Concentration (IC_x)</i>	Concentração da substância em análise que causa uma inibição de crescimento em x % da população testada num certo período de tempo. O termo mais comum é o IC ₅₀ que permite obter a concentração estimada da substância em análise que resultou numa inibição de crescimento de 50% da população testada, num determinado período de tempo.
<i>No-Observed-Effect Concentration (NOEC)</i>	Das concentrações testadas, é a concentração mais elevada da substância em análise, em que os efeitos medidos são iguais aos do grupo de controlo, ou seja, é a maior concentração testada para a qual não se verifica nenhum efeito tóxico nos organismos em estudo.
<i>Lowest-Observed-Effect Concentration (LOEC)</i>	Concentração mais baixa da substância em análise, em que os efeitos medidos são estatisticamente diferentes aos do grupo de controlo, ou seja, é a menor concentração para a qual já se verifica efeitos negativos sobre a população testada.
<i>Chronic Value (ChV)</i>	Média geométrica entre o NOEC e o LOEC.
Concentração Letal (CL)	Concentração da substância em análise que causa a morte de uma percentagem de organismos num certo período de tempo. O termo mais comum é a CL ₅₀ que traduz a concentração estimada da substância em análise que levou à morte de 50% da população testada num certo período de tempo.
Tempo de Exposição	Intervalo de tempo durante o qual um determinado organismo é exposto à substância a testar.

Os testes de toxicidade aguda são de curta duração, variando de uma hora a 10 dias dependendo do ciclo de vida do organismo teste (usualmente têm uma duração de 48 ou 96 horas) e avaliam os efeitos letais sobre a população em estudo, nomeadamente a mortalidade ou a imobilidade dos organismos em estudo (ECETOC, 2004). Estes testes geralmente são realizados em laboratório. O principal objetivo dos testes de toxicidade aguda em águas residuais é identificar se o efluente, que será descarregado no meio aquático, é potencialmente tóxico para a biota aquática. Os organismos indicadores mais frequentemente utilizados são as bactérias bioluminescentes e pequenos crustáceos. Através destes testes é possível determinar a concentração letal (CL₅₀) e a concentração efetiva (EC₅₀) (ECETOC, 2004; Metcalf & Eddy, 2003).

Os testes de toxicidade crónica têm uma duração mais prolongada (dias a meses), dependendo do ciclo de vida do organismo teste, e avaliam principalmente os efeitos subletais sobre a população em estudo, como por exemplo a influência na reprodução/divisão, a inibição de crescimento ou a alteração comportamental dos organismos testados. O objetivo destes testes em águas residuais é identificar se o efluente a descarregar para o meio recetor tem efeitos prejudiciais a médio e longo prazo sobre a biota aquática. Através destes ensaios é possível determinar o valor de LOEC, NOEC e de ChV (ECETOC, 2004; Metcalf & Eddy, 2003).

Os testes de toxicidade aguda têm um custo mais reduzido e permitem dar uma resposta mais rápida do que os testes crónicos (ECETOC, 2004). Porém, a nível ambiental os testes crónicos em águas residuais são mais representativos uma vez que se aproximam mais do cenário real (descarga de efluentes de forma contínua), onde os efeitos que normalmente se verificam são subletais. Segundo o *European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals* (ECETOC, 2004) é recomendado utilizar testes normalizados (*standard*), com protocolos definidos (e.g. OCDE, EPA) e com espécies padrão (i.e. espécies que são representativas do seu grupo, como por exemplo a *Daphnia magna* para o grupo dos crustáceos). Assim, é possível comparar os resultados obtidos com outros resultados obtidos por outros autores/laboratórios e, por conseguinte, a segurança e aceitabilidade dos resultados é maior. Os bioensaios padronizados são mais reproduzíveis, mas menos realistas. São vários os organismos que permitem avaliar a toxicidade de uma dada amostra. Na Tabela 9 estão descritas as espécies usualmente utilizadas para cada tipo de teste (agudo ou crónico). No que diz respeito à toxicidade nas plantas, o teste com a planta aquática/macrófita *Lemna minor* é considerado adequado para a avaliação da qualidade do efluente (Radić *et al.*, 2010).

Tabela 9. Organismos utilizados para os diferentes testes de toxicidade. Fonte: adaptado de ECETOC (2004)

Teste de toxicidade	Grupo	Espécie	Parâmetros para avaliar a toxicidade
Agudo	Bactérias	<i>Vibrio fischeri</i>	EC _x e NOEC
	Plantas	<i>Lemna</i> sp.	EC _x e NOEC
	Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>	EC _x e NOEC
	Peixes	<i>Danio rerio</i> ou <i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL _x e NOEC
Crónico	Bactérias	<i>Pseudomonas putida</i>	EC _x e NOEC
	Rotíferos	<i>Brachionus calyciflorus</i>	EC _x e NOEC
	Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>	EC _x , CL _x e NOEC
	Peixes	<i>Danio rerio</i> ou <i>Oncorhynchus mykiss</i>	EC _x , CL _x e NOEC

No caso do bioensaio ter um funcionamento estático significa que não há troca do meio. Por outro lado, se for semi-estático significa que há renovação do meio num determinado intervalo de tempo, por substituição do mesmo. É de notar que a substituição do meio é mais usual em testes crónicos (ECETOC, 2004).

Os bioensaios *in vitro* são realizados através da utilização de células ou bactérias de organismos e abrangem testes de citotoxicidade, genotoxicidade, mutagenicidade, toxicogenómicos e biomarcadores. Estes testes permitem detetar, num curto período de tempo, algumas características da substância química que se queira analisar (ECETOC, 2004; Prasse *et al.*, 2015). Nos bioensaios *in vivo* utilizam-se organismos vivos e avaliam-se os efeitos tóxicos que determinada substância ou solução aquosa mais complexa tem sobre esses organismos. São classificados como testes agudos ou crónicos, dependendo do tempo do teste e dos potenciais efeitos que se pretendem avaliar. Este tipo de testes permite determinar os efeitos letais e/ou

subletais sobre determinados organismos, porém não permite saber em concreto as reações bioquímicas e moleculares subjacentes nem quais as partes constituintes dos organismos (e.g. células) foram afetadas (ECETOC, 2004; Prasse *et al.*, 2015). Os bioensaios *in situ* são os ensaios mais realistas na medida em que são realizados no local. Estes podem ser divididos em ensaios ativos e passivos. Os ensaios passivos pressupõem a realização dos testes com os organismos naturalmente presentes no local em estudo, enquanto que os ensaios ativos são realizados com os organismos que se queira estudar. Uma vez que são realizados no próprio local estão dependentes de inúmeros fatores que não são controlados e por isso podem produzir resultados mais difíceis de interpretar (ECETOC, 2004; Prasse *et al.*, 2015). Quando se realizam bioensaios à escala laboratorial, as condições em que se realizam os testes devem traduzir ao máximo o cenário real (ambiente natural). Porém, é difícil reproduzir todas essas condições devido à variabilidade natural do meio que é influenciada por fatores bióticos e antropogénicos em tempo real (Chapman, 2000; Raptis & Larsen, 2011). Alguns fatores como o pH e a temperatura podem influenciar os bioensaios (ECETOC, 2004). Na Tabela 10 estão descritos alguns fatores que podem influenciar os resultados dos bioensaios, assim como limitações destes em efluentes.

Tabela 10. Fatores condicionantes e limitações dos bioensaios. Fonte: adaptado de ECETOC (2004)

Grupo	Fatores condicionantes e limitações
Bactérias	Os testes que utilizem bactérias luminescentes (e.g. <i>Vibrio fischeri</i>) podem ser influenciados por fatores como a turvação, o pH e a salinidade. O intervalo de sensibilidade de substância de referência varia de acordo com o método de conservação da bactéria (e.g. congelação).
Algas	A presença de nutrientes, partículas sólidas, substâncias químicas que absorvem luz no intervalo 400 - 700 nm podem influenciar o crescimento das algas. O EDTA é um constituinte que geralmente faz parte do meio de cultura, mas pode interferir com a biodisponibilidade de alguns metais. O ajuste de pH pode ser necessário para que se consiga distinguir os efeitos do pH da toxicidade relativa à substância química e/ou efluente.
Plantas	A presença de nutrientes no efluente pode causar o crescimento acelerado. O EDTA é um constituinte que geralmente faz parte do meio de cultura, mas pode interferir com a biodisponibilidade de alguns metais. O ajuste de pH pode ser necessário para que se consiga distinguir os efeitos do pH da toxicidade relativa à substância química e/ou efluente.
Crustáceos	A turvação ou a cor do efluente/água pode dificultar a contagem dos organismos. A presença de outros organismos pode levar à morte de outros por infeções. O ajuste de pH pode ser necessário para que se consiga distinguir os efeitos do pH da toxicidade relativa à substância química e/ou efluente.
Peixes	O ajuste de pH pode ser necessário para que se consiga distinguir os efeitos do pH da toxicidade relativa à substância química e/ou efluente. Estes testes requerem volumes maiores de efluente e maiores áreas para a realização dos mesmos.

2.5 Enquadramento legal: Portugal

O nível de tratamento a que as águas residuais estão sujeitas depende da qualidade do afluente (a montante da ETAR) assim como da qualidade exigida ao efluente, a jusante do respetivo tratamento (Qasim, 1994). A água residual tratada pode ser descarregada, normalmente num meio aquático, e/ou reutilizada. Podem haver ainda situações onde a descarga líquida seja nula.

Relativamente à descarga de águas residuais são atribuídas licenças de descarga que estabelecem os valores de descarga do efluente final em condições normais de funcionamento através dos valores limite de emissão (VLE) definidos segundo os termos da legislação de referência, o D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho e o D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto. As licenças de descarga, também denominadas por licenças de utilização dos recursos hídricos, são emitidas pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) para rejeição de águas residuais (Perdigão, 2017).

Segundo o D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto, a exigência de descarga das águas residuais poderá ser maior caso se verifique as seguintes situações: “a) O meio recetor estar classificado como zona sensível, nos termos do Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Julho; b) A poluição originada pela descarga poder ter efeitos a longa distância ou transfronteiriços; c) O meio recetor estar classificado como zona vulnerável, nos termos do Decreto-Lei n.º 235/97, de 3 de Setembro; d) O meio recetor estar situado em área designada para a proteção de habitats ou espécies relativamente às quais a conservação ou a melhoria da qualidade das águas seja um fator importante para a sua proteção; e) O meio recetor encontrar-se classificado como Reserva Agrícola Nacional, nos termos do Decreto-Lei n.º 196/89, de 14 de Junho”.

O D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho define os requisitos físico-químicos, nomeadamente CBO₅, CQO e SST, para as descargas das estações de tratamento de águas residuais urbanas, após o tratamento secundário (quadro n.º 1 do D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho). O pH do efluente tratado, aquando da descarga no meio recetor, é definido com base no Anexo XVIII do D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto. Os parâmetros azoto total e fósforo total não constam na licença de descarga da ETAR X e por isso não foram considerados. Na Tabela 11 apresentam-se os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação de referência (D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho e D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto).

Tabela 11. VLE dos parâmetros físico-químicos analisados no trabalho

Parâmetro	VLE
CQO (mg O ₂ /L)	125
SST (mg/L)	35
pH	6,0 - 9,0

VLE – Valor Limite de Emissão

O D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto define alguns parâmetros microbiológicos e respetivos VMR e VMA, relativos à qualidade da água balnear (Anexo XV) e à qualidade das águas destinadas à rega (Anexo XVI). Os parâmetros microbiológicos não são considerados na legislação de referência aquando da descarga do efluente final nas massas de água, e neste caso também não são considerados na licença de descarga da ETAR X. Estes são apenas considerados aquando da reutilização da água residual tratada.

Na Tabela 12 apresentam-se os valores máximos recomendados e admissíveis, referentes à qualidade das águas balneares, para os parâmetros microbiológicos estudados (coliformes totais e coliformes fecais), segundo o D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo XV).

Tabela 12. VMR e VMA para os coliformes totais e fecais, relativamente à qualidade das águas balneares

Parâmetro	VMR	VMA
Coliformes totais (NMP/100mL)	500	10 000
Coliformes fecais (NMP/100mL)	100	2 000

NMP – Número Mais Provável; VMR – Valor Máximo Recomendável; VMA – Valor Máximo Admissível

Em Portugal, a legislação existente referente à reutilização de águas residuais urbanas tratadas é o D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo XVI). Além disso, é usual recorrer-se à norma portuguesa NP 4434:2005 como complemento legal.

É de notar que a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou um livro em 2006: *WHO Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater*, composto por quatro volumes, em que dá orientações relativamente à reutilização de águas residuais tratadas; e que a Comissão Europeia (CE) emitiu recentemente, a 28 de Maio de 2018, um documento: *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on minimum requirements for water reuse*, onde são definidos requisitos mínimos, através de alguns parâmetros, para a reutilização de águas residuais. Na Tabela 13 apresentam-se os parâmetros microbiológicos e respetivos valores máximos recomendados e admissíveis (VMR e VMA) para a reutilização das águas residuais, segundo o D.L. n.º 236/98 (Anexo XVI), a NP 4434:2005 e as orientações da OMS e da CE.

Tabela 13. VMA e VMR para os parâmetros microbiológicos na reutilização de águas residuais

Destino	Parâmetro	OMS, 2006	CE, 2018	NP 4434:2005	D.L. n.º 236/98	
					VMR	VMA
Reutilização (e.g. rega, lavagens, etc)	Ovos de helmintas (ovos/L)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	NA	≤ 1
	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	≤ 10 ⁶	≤ 10 ⁴	NA	NA	NA
	<i>Legionella</i> spp (UFC/L)	NA	≤ 10 ³	NA	NA	NA
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	NA	NA	≤ 10 ⁴	≤ 10 ²	NA

NA – Não Aplicável; UFC – Unidades Formadoras de Colónias

A NP 4434:2005, referente à reutilização de águas residuais urbanas tratadas na rega, atribui categorias consoante a qualidade microbiológica das ARUT (relativa aos coliformes fecais e aos ovos de parasitas entéricos). Na Tabela 14 apresentam-se os valores limite para ambos os parâmetros e a respetiva categoria e descrição da mesma.

Tabela 14. Reutilização de água residual urbana tratada segundo determinadas categorias. Fonte: NP 4434:2005, IPQ (2005)

Coliformes fecais (NMP/100mL)	Ovos de parasitas entéricos (ovos/L)	Categoria	Descrição
100	1	A	Culturas hortícolas para consumo a cru.
200	1	B	Relvados, parques e jardins públicos e relvados para a prática de desportos, zonas florestadas com fácil acesso para o público.
1 000	1	C	Culturas hortícolas para consumir cozinhadas, culturas forrageiras e pratenses, vinha e pomares.
10 000	1	D	Culturas cerealíferas (com a exclusão do arroz, por ser regado por alagamento), culturas hortícolas para a laboração industrial, culturas destinadas à produção de matérias-primas para as indústrias têxtil, de extração de óleos e essências vegetais e similares, culturas florestais e relvados situados em locais de difícil acesso para o público ou com acesso controlado.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficácia, eficiência e ecotoxicidade do ácido peracético como agente desinfetante de águas residuais urbanas tratadas.

3.2 Objetivos Específicos

Para atingir o principal objetivo foi necessário:

- Caracterizar amostras do efluente secundário proveniente da ETAR X, antes e depois da adição de ácido peracético;
- Testar condições distintas, isto é, diferentes doses de PAA e diferentes tempos de contacto;
- Determinar, para todas as condições, o PAA residual;
- Caracterizar a nível microbiológico o efluente desinfetado com PAA resultante de cada condição testada (os indicadores microbiológicos a considerar são: coliformes totais, coliformes fecais, microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e microrganismos heterotróficos totais a 37 °C);
- Realizar ensaios ecotoxicológicos/bioensaios com a macrófita *Lemna minor* para as três condições mais favoráveis (melhores resultados da desinfecção);
- Avaliar o risco associado à utilização do PAA como desinfetante de águas residuais tratadas.

4 Materiais e Métodos

4.1 Plano experimental

O trabalho laboratorial desenvolvido decorreu ao longo de dois períodos, o primeiro de quatro semanas e o segundo de duas semanas. Nos dois períodos contemplam-se os ensaios laboratoriais efetivamente realizados e o estudo e adaptação aos procedimentos utilizados. De forma a sintetizar o trabalho laboratorial desenvolvido, na Tabela 15 estão descritas as fases, etapas e respetivas descrições e parâmetros analisados.

Tabela 15. Plano experimental

Fase	Etapas	Descrição
Fase 1	Recolha da água residual tratada	Ida à ETAR X e recolha do efluente
Fase 1.1	Caracterização da água residual tratada	Análises físico-químicas: <ul style="list-style-type: none">• CQO• pH• Turvação• Temperatura• Azoto kjeldahl• SST
	Caracterização da água residual tratada após desinfecção com PAA	Realização de Jar-test: <ul style="list-style-type: none">• Avaliação das condições ótimas de desinfecção, nomeadamente tempos de contacto e dosagens ótimas. Análises físico-químicas: <ul style="list-style-type: none">• CQO• pH• Turvação• Temperatura• Azoto kjeldahl• PAA residual
	Caracterização microbiológica dos efluentes tratados com PAA e de uma amostra de ART	Ensaio microbiológicos: <ul style="list-style-type: none">• Coliformes totais• Coliformes fecais• Microrganismos heterotróficos totais a 22 °C• Microrganismos heterotróficos totais a 37 °C
Fase 2	Recolha da água residual tratada	Ida à ETAR X e recolha do efluente
Fase 2.1	Avaliação da toxicidade do PAA	Bioensaio com a <i>Lemna minor</i>

A Fase 1 e 2 representam a recolha de água residual tratada na ETAR X. Para o transporte do efluente utilizaram-se *bidons* em polietileno de 20 L. Na Fase 1, aquando da chegada ao laboratório os *bidons* foram identificados e armazenados numa câmara frigorífica refrigerada a 5 ± 1 °C, a fim de preservar da melhor forma as características do efluente.

Os ensaios laboratoriais realizados na *Fase 1.1* dividiram-se em 3 etapas: caracterização da água residual tratada; caracterização da água residual tratada sujeita ao processo de desinfecção; caracterização microbiológica dos efluentes tratados com PAA e de uma amostra de ART. Começou-se por retirar de um *bidon* cerca de 5 a 7 L de ART, os quais foram repartidos por copos de 1 L para ensaios de jar-test e por copos de 0,5 L para a caracterização da ART, sem esta ter sido submetida ao processo de desinfecção. Após o ensaio de jar-test, metade de cada amostra (0,5 L) foi colocada num frasco *shott* esterilizado e enviada para o laboratório de microbiologia para se proceder aos ensaios microbiológicos. A outra metade foi utilizada para realizar as análises físico-químicas. De igual modo, enviou-se 0,5 L da amostra de ART não desinfetada para o laboratório de microbiologia (amostra de controlo).

Na *Fase 2*, o teste com a macrófita *Lemna minor* foi iniciado aquando da chegada ao laboratório e por isso o armazenamento do efluente apenas foi realizado com o objetivo de prevenir eventuais necessidades deste (e.g. erros laboratoriais). O bioensaio com a macrófita *Lemna minor* (*Fase 2.1*) foi realizado para as três condições mais favoráveis (melhores resultados da desinfecção) e para o efluente não desinfetado.

Na Figura 1 apresenta-se um esquema dos ensaios laboratoriais realizados e respetivos parâmetros avaliados na *Fase 1.1* e *2.1*.

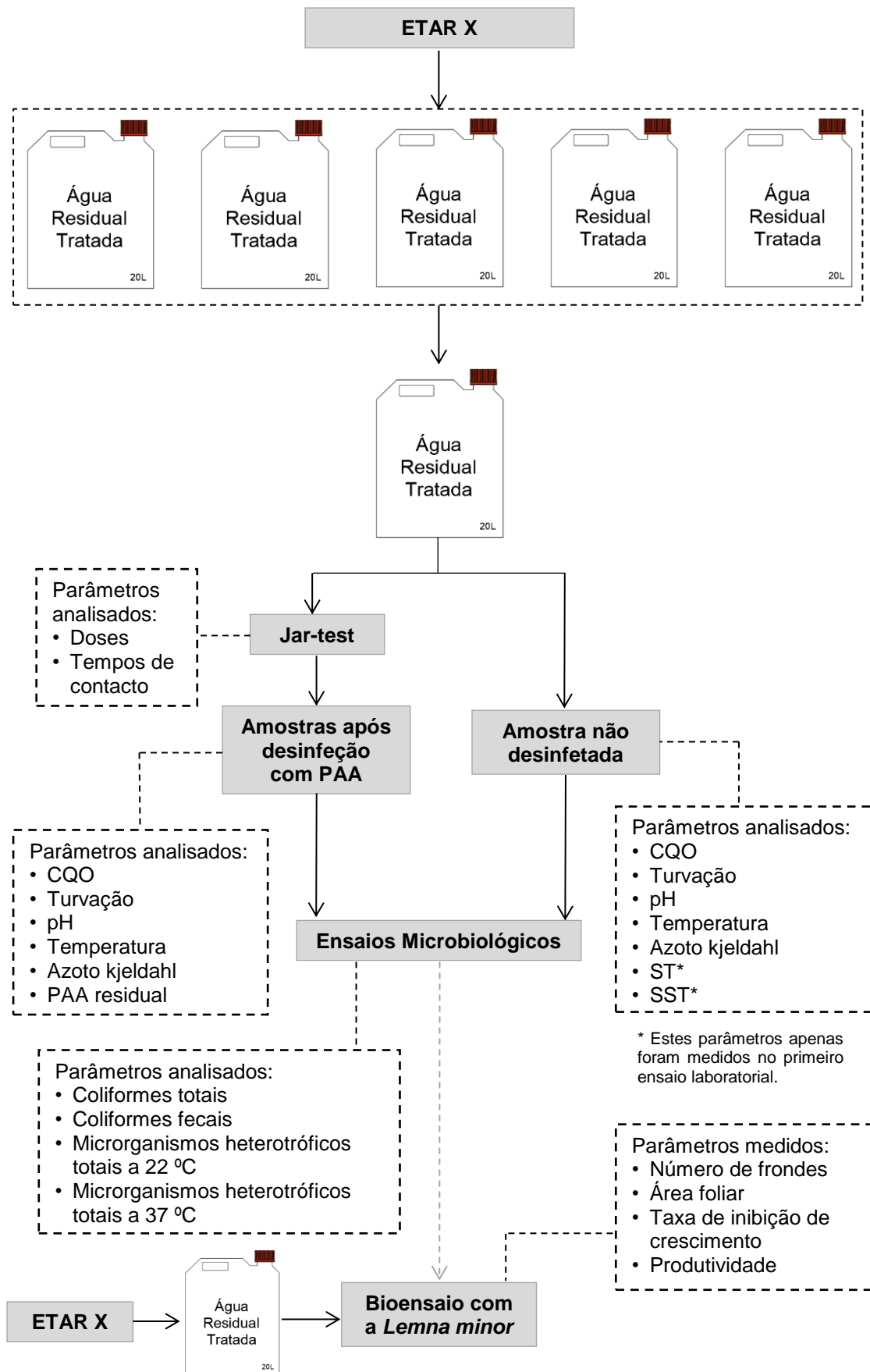


Figura 1. Esquema representativo das etapas do trabalho laboratorial realizado

4.2 Caso de estudo: ETAR X

A ETAR X tem como principal função receber e tratar as águas residuais provenientes de municípios urbanos, na área de Lisboa, de forma a serem devolvidas ao ambiente, nomeadamente à bacia do Tejo, em condições ambientalmente seguras. Esta ETAR foi dimensionada para tratar um caudal diário de cerca de 285 120 m³ em tempo seco e o dobro desse volume em tempo húmido, servindo uma população equivalente de 756 000 e.p., estando prevista uma componente industrial de cerca de 10% (Perdigão, 2017). A linha de tratamento da fase líquida desta ETAR está representada na Figura 2.

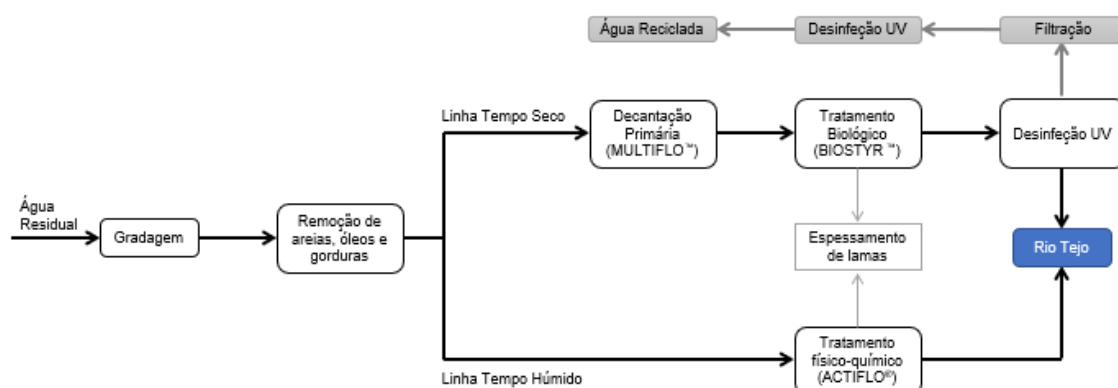


Figura 2. Linha de tratamento da fase líquida da ETAR X

As águas residuais afluentes à ETAR passam inicialmente por um poço de grossos onde ficam retidos os detritos de grandes dimensões. De seguida, são submetidas a gradagem grossa e tamisagem para remoção de sólidos de dimensão superior a 6 mm e seguem, através de parafusos de Arquimedes, para a etapa de pré-tratamento. Esta etapa, representada pelo desengordurador/desarenador tem como objetivo remover areias, óleos e gorduras e outros materiais flutuantes (Perdigão, 2017).

Em condições de tempo seco, para um caudal até 285 120 m³.dia⁻¹, o efluente após o pré-tratamento é encaminhado para o sistema *Multiflo* para tratamento primário, onde são removidos sólidos em suspensão por coagulação, floculação e decantação lamelar. O efluente decantado é depois elevado para o sistema *Biostyr* para tratamento biológico, onde se remove a contaminação dissolvida através de biofiltros. A principal vantagem deste tipo de tratamento, face aos habituais sistemas de biomassa dispersa, é requerer uma área de implantação reduzida, adequada ao local de implantação da ETAR X. Nos biofiltros com arejamento a água é depurada ao atravessar um meio filtrante formado por pequenas esferas onde se forma o filme microbiológico que processa a depuração. As águas residuais tratadas podem ser ainda submetidas a desinfeção por radiação UV (Perdigão, 2017).

Em condições de tempo húmido, para um caudal superior a 285 120 m³.dia⁻¹, o efluente após o pré-tratamento é encaminhado para o sistema *Actiflo* para tratamento primário avançado com adição de reagentes (cloreto férrico e floculante) e micro-areia (Perdigão, 2017).

A linha de tratamento da fase sólida desta ETAR está representada na Figura 3.

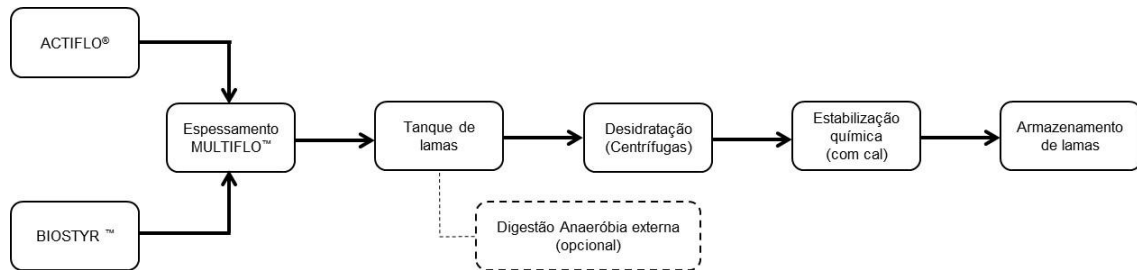


Figura 3. Linha de tratamento da fase sólida da ETAR X

As lamas resultantes do tratamento primário e do tratamento biológico são encaminhadas para uma etapa de espessamento e depois são desidratadas em centrífugas e submetidas finalmente a estabilização química com adição de cal antes de serem enviadas para destino. Relativamente ao tratamento do ar poluído, esta ETAR tem um sistema de desodorização através de lavagem química final (Perdigão, 2017).

4.3 Carência Química de Oxigênio

A determinação da Carência Química de Oxigênio (CQO) permite medir a quantidade de oxigênio necessária para oxidar, por via química, a matéria orgânica presente numa amostra. Para tal, o oxigênio equivalente à matéria orgânica é medido através da utilização de um agente químico oxidante forte como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). A principal limitação deste teste, em relação ao teste da Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO), é a sua incapacidade de diferenciar a matéria orgânica biologicamente disponível da matéria orgânica biologicamente inerte. Por outro lado, a maior vantagem do teste da CQO é ser expedito e rápido (cerca de 3 horas), contrariamente ao teste da CBO que é mais demorado (≥ 5 dias) (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

O método que foi utilizado é aplicável a amostras de água com uma carência química de oxigênio compreendida entre 30 e 700 $mg.L^{-1}$ e em que a concentração de cloretos não ultrapasse 1000 $mg.L^{-1}$. Caso o valor da CQO ultrapasse 700 $mg.L^{-1}$, a amostra deve ser diluída (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

Na Tabela 16 estão descritos os reagentes e os materiais utilizados para este ensaio laboratorial.

Tabela 16. Reagentes e materiais utilizados nas determinações da CQO

Reagentes
> Ácido Sulfúrico, $c(H_2SO_4) = 4\text{ mol.L}^{-1}$
> Ácido Sulfúrico c/ Sulfato de prata
> Dicromato de Potássio, $c(K_2Cr_2O_7) = 0,040\text{ mol.L}^{-1}$
> Sulfato de Ferro (II) e Amônio, $c[Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O] = 0,12\text{ mol.L}^{-1}$
> Ferroína
Materiais
> Digestor, marca G. Vittadini, RECOD/6
> Agitadores magnéticos, marca Velp Scientifica, Microstirrer
> Barra magnética
> Bureta
> Pipetas volumétricas
> Tubos de ensaio
> Tubos de condensação
> Condensadores de refluxo
> Erlenmeyers
> Reguladores de ebulição

Inicialmente fez-se o ensaio testemunha, denominado por título, de forma a verificar a pureza dos reagentes. Adicionaram-se 10 mL da solução padrão de referência de dicromato de potássio, 100 mL de ácido sulfúrico 4 $mol.L^{-1}$ e 3 gotas da solução indicadora de ferroína a um erlenmeyer e fez-se a titulação com a solução de sulfato de ferro (II) e amônio. Numa segunda fase, fez-se uma toma de 10 mL de amostra e verteu-se a mesma para um tubo de ensaio. Adicionaram-se 5 mL de dicromato de potássio, 15 mL da mistura ácido sulfúrico-sulfato de prata e introduziu-se

reguladores de ebulição (3 ou 4 esferas de vidro). Posteriormente tapou-se o tubo de ensaio com os condensadores de refluxo, de forma a evitar perdas, levou-se a mistura reacional para a placa de aquecimento, que se encontrava a $148 \pm 3^\circ\text{C}$, e deixou-se em ebulição por 2 horas.

Após as duas horas retirou-se o tubo de ensaio e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. De seguida lavou-se o tubo de condensação e o respetivo condensador de refluxo e verteu-se a mistura reacional para um erlenmeyer. Adicionaram-se 3 gotas de solução indicadora de ferroína, colocou-se uma barra magnética, pôs-se a mistura reacional numa placa de agitação e titulou-se o excesso de dicromato de potássio com a solução de sulfato de ferro (II) e amónio. O ponto de viragem dá-se quando se verifica uma mudança de cor, mais concretamente de azul-esverdeado para castanho-avermelhado.

De notar que foram feitos, em paralelo, dois ensaios em branco com cada série de determinações, seguindo o mesmo modo operatório, mas substituindo a toma de amostra por 10 mL de água destilada. A Figura 4 mostra 4 fotografias captadas durante a determinação da CQO.



Figura 4. Fotografias captadas durante a determinação da CQO. (a) preparação das amostras; (b) adição dos reagentes; (c) placa de aquecimento para ebulição; (d) titulação

A concentração da solução de sulfato de ferro (II) e amónio foi determinada através da equação (4):

$$c \text{ (mol/L)} = \frac{10,0 \times 0,04 \times 6}{V} = \frac{2,4}{V} \quad (4)$$

Em que: c = concentração (mol.L^{-1}) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio; V = volume (mL) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumido na titulação.

A CQO, expressa em mg.L^{-1} , foi determinada através da equação (5):

$$CQO \text{ (mg } O_2/L) = \frac{8000 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (5)$$

Em que: c = concentração (mol.L^{-1}) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio; V_0 = volume (mL) da toma para ensaio antes da diluição (se a mesma ocorrer); V_1 = volume (mL) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumido no ensaio em branco; V_2 = volume (mL) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumido no ensaio com a amostra; 8000 = massa molar (mg.L^{-1}) de $1/2$ de O_2 .

4.4 Azoto Kjeldahl

O teste do azoto kjeldahl permite medir o azoto orgânico e o azoto amoniacal, como um todo, presente numa amostra. As concentrações de azoto orgânico e azoto amoniacal que podem ser encontradas em águas residuais são expectáveis valores superiores a 20 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹, respetivamente. O limite de deteção, determinado experimentalmente, com uma toma para ensaio de 100 mL é de 1 mg.L⁻¹. Uma das limitações deste teste é que não dá para quantificar o azoto orgânico e o azoto amoniacal isoladamente (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003). Na Tabela 17 estão descritos os reagentes e os materiais utilizados para este ensaio laboratorial.

Tabela 17. Reagentes e materiais utilizados nas determinações do azoto kjeldahl

Reagentes
> Ácido sulfúrico concentrado, $\rho = 1,84 \text{ g.mL}^{-1}$
> Mistura catalisadora
> Ácido Clorídrico, solução titulada 0,02 N
> Hidróxido de Sódio, $c(\text{NaOH}) = 300 \text{ g. L}^{-1}$
> Solução de ácido bórico c/ indicador
Materiais
> Tubos de ensaio
> Reguladores de ebulição
> Bureta
> Aparelho de digestão com controlo de temperatura, marca Selecta, bloc digest 12
> Aparelho de destilação, marca Velp Scientifica UDK 139, semi-automatic distillation unit
> Agitadores magnéticos, marca Velp Scientifica, Microstirrer
> Barra magnética
> Pipetas volumétricas
> Erlenmeyers

A primeira fase passou por fazer uma toma de 10 mL de amostra e verter a mesma para um tubo de ensaio. Adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, 5 g de mistura catalisadora e introduziu-se reguladores de ebulição (3 ou 4 esferas de vidro). De seguida, colocou-se o tubo no digestor a uma temperatura de 350 °C e deixou-se em digestão até libertação de fumos brancos (cerca de 3 horas). Depois da mineralização, deixou-se arrefecer o tubo até à temperatura ambiente. Numa segunda fase, colocou-se o tubo no aparelho de destilação. Concluída a etapa de destilação, colocou-se o destilado num erlenmeyer e titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,02 N. O ponto de viragem dá-se quando se verifica uma mudança de cor, mais concretamente de verde para vermelho purpura. De notar que foram feitos, em paralelo, dois ensaios em branco com cada série de determinações, seguindo o mesmo modo operativo, mas substituindo a toma de amostra por 10 mL de água destilada. A Figura 5 mostra 3 fotografias captadas durante a determinação de azoto kjeldahl.



Figura 5. Fotografias captadas durante a determinação de azoto kjeldahl. (a) amostras em tubos de ensaio após terem ido ao digestor; (b) destilação; (c) titulação

4.5 Sólidos Suspensos Totais

O teste dos sólidos suspensos totais (SST) mede a matéria que permaneça como resíduo numa amostra após filtração da mesma e seguida de uma etapa de evaporação a uma temperatura de 103 - 105 °C e uma duração de cerca de duas horas. A determinação dos sólidos em suspensão é muito importante no que toca à análise de águas residuais, sendo um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a carga poluente de águas residuais urbanas e para determinar a eficiência de unidades de tratamento. Uma das limitações deste teste é estar sujeito a erros consideráveis caso não se tome as devidas precauções. Ou seja, geralmente o volume de amostra está limitado a volumes reduzidos (≤ 500 mL) devido à dificuldade de filtração de amostras com volumes superiores. Além disso, a pesagem dos sólidos removidos raramente excede os 20 mg, sendo frequente ser inferior a 10 mg, pelo que pequenos erros de pesagem, ou perdas de frações dos filtros, podem ser bastante significativos. Na Tabela 18 apresentam-se os materiais utilizados para este ensaio laboratorial (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

Tabela 18. Materiais utilizados na determinação dos sólidos suspensos totais

Materiais
> Cápsulas de porcelana
> Filtros microfibras de vidro, marca Filter-Lab, porosidade 1,2 μm , diâmetro 47 mm, referência MFV3
> Balança analítica, marca Mettler Toledo AG 204, Max 210 g, d=0,1 mg
> Sistema de filtração a vácuo: bomba de vácuo, marca KNF Neuberger, tipo N035AN.18, motortype I7, IP 20 e Pmax = 4 bar g
> Estufa

4.6 pH e Temperatura

O pH e a temperatura foram medidos através do aparelho inoLab WTW series, pH/ION 735. A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico, que se baseia no facto da diferença de potencial que se estabelece entre um elétrodo de vidro e um elétrodo de referência (calomelanos), quando mergulhados na mesma solução, ser função linear do pH da solução. O pH é uma das determinações mais importantes na análise de águas residuais urbanas, visto que exprime a concentração de H^+ presente numa amostra e por sua vez determina a natureza (ácida, neutra ou alcalina) da amostra. No tratamento de águas residuais por processos biológicos o conhecimento do pH é importante na medida em que pode afetar o desenvolvimento dos microrganismos envolvidos (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

A temperatura influencia o pH na medida em que afeta os coeficientes de dissociação dos ácidos e a solubilidade do CO_2 . Regra geral, o pH diminui cerca de 0,1 unidades quando a temperatura é superior a 20 °C (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

Inicialmente colocou-se a amostra numa placa de agitação com a respetiva barra magnética, por forma a homogeneizar a mesma. De seguida colocou-se o potenciómetro submerso na amostra e procedeu-se à leitura do valor.

A Figura 6 mostra o aparelho utilizado para a leitura dos valores, representando também um exemplo da medição do pH e da temperatura.

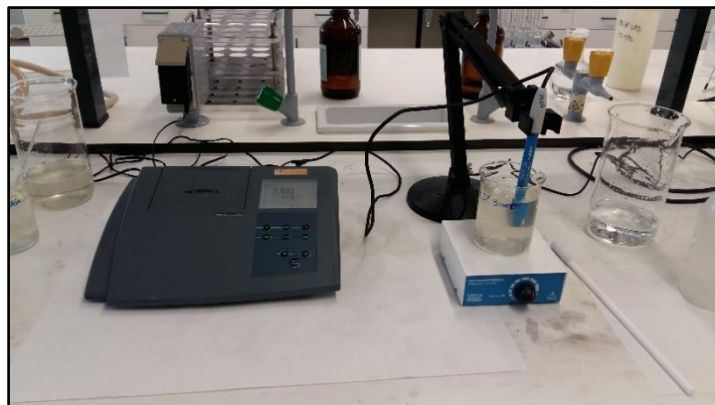


Figura 6. Exemplo de medição do pH e da temperatura

4.7 Turvação

O método utilizado para medir a turvação das amostras foi o método nefelométrico. Este método baseia-se num feixe de luz que é obrigado a atingir a suspensão numa direção que forma um ângulo reto com a posição da célula fotoelétrica do aparelho. A intensidade da luz refletida pelas partículas dispersas (efeito de Tyndall) é então registada. Os aparelhos utilizados foram o turbidímetro portátil 0-1000 NTU HANNA Fast Tracker HI98703 e 0-1000 NTU HANNA instruments HI93703 (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

Inicialmente colocou-se a amostra numa placa de agitação, por forma a homogeneizar a mesma. De seguida verteu-se o volume necessário de amostra (indicado na cubeta redonda) e procedeu-se à leitura do valor.

4.8 Solução diluída de ácido peracético

O ácido peracético utilizado foi o *Peracetic Acid 15% pure* da PanReac AppliChem (a ficha resumida de dados de segurança está presente no Anexo I). Devido à elevada concentração a que se encontrava o PAA, os volumes a aplicar seriam muito reduzidos e por isso fez-se uma solução diluída. Antes de proceder ao cálculo do volume de PAA a dosear, foi necessário calcular a concentração com a qual se ia trabalhar. Deste modo, considerando o ácido peracético 15% com uma densidade de $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$ (valor admitido segundo a literatura consultada, uma vez que esse dado estava indisponível na ficha de dados de segurança), determinou-se através da massa molar (g.mol^{-1}) e da molaridade (mol.L^{-1}) a concentração de PAA (g.L^{-1}).

A massa molar consiste na massa de uma mole de unidades de uma substância. No caso de se tratar de um átomo a massa molar desse elemento é igual à massa atómica do mesmo, caso se trate de uma molécula a massa molar da mesma é igual ao somatório das massas atómicas de cada elemento da molécula (Chang & Goldsby, 2013). Portanto, a massa molar do ácido peracético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) é de $76,051 \text{ g.mol}^{-1}$ [$(2 \times 12,011) + (4 \times 1,008) + (3 \times 15,999)$].

A molaridade ou concentração molar é definida como o número de moles de soluto em um litro de solução. A molaridade traduz-se na seguinte equação (6) (Chang & Goldsby, 2013):

$$\text{Molaridade} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{volume de solução}} = \frac{\frac{15}{76,051}}{\frac{100}{1,04} \times 10^{-3}} = 2,05 \text{ mol.L}^{-1} \quad (6)$$

A concentração do PAA é obtida então pelo produto da massa molar com a molaridade, resultando no valor de $155\,903 \text{ mg.L}^{-1}$. Ao utilizar esta concentração, obteve-se volumes de PAA a adicionar muito reduzidos, pelo que foi necessário fazer uma diluição. Assim sendo, diluíram-se 10 mL de PAA em 1 L de água destilada, obtendo-se uma solução de PAA com uma concentração de 1559 mg.L^{-1} . Para calcular o volume necessário a adicionar de PAA utilizou-se então a seguinte equação (7):

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (7)$$

Sendo que: C_i = concentração inicial (mg.L^{-1}); V_i = volume inicial (mL); C_f = concentração final (mg.L^{-1}); V_f = volume final (mL).

4.9 Jar-test

O ensaio de jar-test é um método que permite determinar quais as condições ótimas de doseamento, nomeadamente a dose ótima a aplicar e o respetivo tempo de contacto, de um determinado reagente no tratamento águas. Neste caso, procedeu-se à determinação das condições ótimas do ácido peracético, testando diferentes doses e diferentes tempos de contacto. O equipamento utilizado é constituído por seis pás giratórias, com velocidade regulável (10 - 200 rpm), o que permite testar seis condições em simultâneo. Cada pá é submersa num copo graduado de 1 L a uma determinada velocidade de agitação (Maurício, 2018). O aparelho utilizado é da marca Velp Scientific, modelo FC6S, 10-200 rpm (Figura 7).

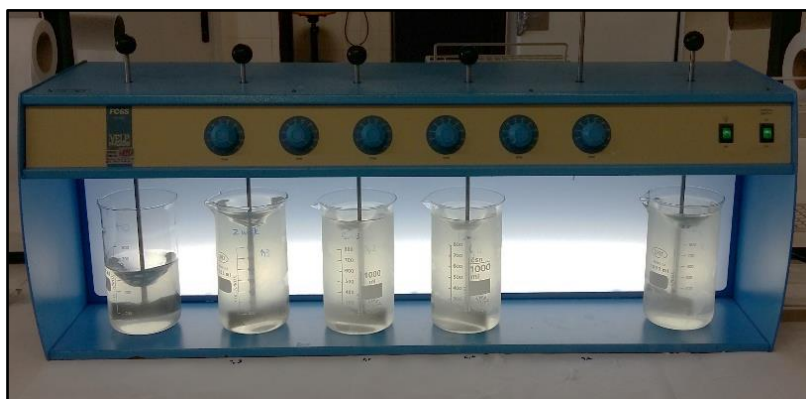


Figura 7. Equipamento de Jar-test

Inicialmente verteu-se um litro de amostra para uma proveta de 1 L e de seguida transferiu-se a mesma para um copo graduado com a mesma capacidade. Repetiu-se este procedimento as vezes desejadas até à capacidade máxima do aparelho. De seguida ligou-se o aparelho, colocou-se os copos debaixo da pá respetiva e ajustou-se a velocidade de agitação. Por fim, adicionou-se o volume de ácido peracético respetivo a cada condição a analisar, tendo um período de intervalo de dois minutos entre amostras, de forma a minimizar possíveis erros.

4.10 Neutralização do PAA residual

Às amostras provenientes do jar-test e à amostra de controlo (amostra de ART não sujeita a desinfecção), que seguiram para as análises microbiológicas, adicionou-se tiosulfato de sódio de forma a neutralizar todo o PAA residual. A utilização de catalase bovina tem como finalidade eliminar o H_2O_2 residual e foi utilizada nas amostras consideradas para a elaboração da reta de calibração (Bell *et al.*, 2013; Dell'Erba *et al.*, 2004; Dell'Erba *et al.*, 2007; Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005; Lazarova *et al.*, 1998; Rossi *et al.*, 2007).

A massa molar do tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) é de $158,107 \text{ g.mol}^{-1}$ $[(2 \times 22,990) + (2 \times 32,065) + (3 \times 15,999)]$. O tiosulfato de sódio utilizado tinha uma molaridade de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Portanto, a concentração (inicial) do tiosulfato de sódio é obtida pelo produto da massa molar com a molaridade, resultando no valor de $15\,818 \text{ mg.L}^{-1}$.

Segundo Gehr *et al.* (2003), para se neutralizar o PAA, a concentração final de tiosulfato de sódio na solução deverá ser de 100 mg.L⁻¹. Através da equação (7), anteriormente apresentada, e tendo em consideração que a solução teria um volume final de 500 mL, determinou-se o volume (inicial) de tiosulfato de sódio a adicionar em cada amostra ($V_i = 3,2$ mL).

4.11 Determinação do PAA residual

O método para medir o PAA residual foi praticamente o mesmo que Henao, Turolla & Antonelli (2018) que adaptou o método da US EPA, denominado DPD – *colorimetric method (method 330.5)* para a determinação da concentração total de cloro. A limitação deste método prende-se com as concentrações que podem ser utilizadas que variam entre 0,2 e 4 mg.L⁻¹. Segundo Cavallini *et al.* (2013a), o método DPD é um bom método para a determinação do PAA residual e pode ser realizado em concentrações de 0,5 a 10 mg.L⁻¹. Na Tabela 19 estão descritos os reagentes e os materiais utilizados para a determinação do PAA residual.

Tabela 19. Reagentes e materiais utilizados nas determinações do PAA residual

Reagentes
> Iodeto de Potássio (KI) a 0,5 mol.L ⁻¹
> Solução tampão fosfato pH 5,5 (0,14 mol.L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ *12H ₂ O; 0,34 mol.L ⁻¹ de KH ₂ PO ₄ ; 0,0027 mol.L ⁻¹ de EDTA; 0,23 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄)
> Solução tampão fosfato (24 g de hidrogenofosfato dissódico anidro, 46 g de hidrogenofosfato monopotássico e 800 mg de EDTA, para 1000 mL)
> Solução de DPD (1,1 g de sulfato de DPD anidro, 8 mL de H ₂ SO ₄ (1:3), 200 mg de sal dissódico de EDTA, para 1000 mL)
Materiais
> Pipeta volumétrica
> Sistema de filtração a vácuo: bomba de vácuo, marca KNF Neuberger, tipo N035AN.18, motortype I7, IP 20 e Pmax = 4 bar g
> Agitadores magnéticos, marca Velp Científica, Microstirrer
> Barra magnética
> Espectrofotómetro, Camspec, M501 single beam UV/Vis

Após o ensaio de jar-test, filtraram-se cerca de 100 mL de amostra para que os sólidos suspensos totais não interferissem na leitura realizada no espectrofotómetro. De seguida, transferiu-se os 100 mL de amostra filtrados para um copo graduado de 250 mL e colocou-se numa placa de agitação com a respetiva barra magnética. Adicionaram-se 2 mL de iodeto de potássio (KI), 5 mL de solução tampão fosfato e por último 5 mL de solução de DPD. Por fim, a intensidade da cor foi medida no espectrofotómetro a 530 nm após 10 segundos da adição de 5 mL de DPD. De notar que este processo foi feito de forma a que o tempo de contacto do PAA não fosse muito diferente do estipulado. Ou seja, o tempo, desde o momento em que a amostra saiu do ensaio de jar-test até ao momento da leitura do PAA residual no espectrofotómetro, foi inferior a 3 minutos.

É importante referir que foram feitas pequenas alterações ao procedimento que Henao, Turolla & Antonelli (2018) utilizaram, mais concretamente foi utilizada uma solução de DPD e não o sal e ainda o método original referia a utilização de 1 µg de catalase bovina, para eliminar o H₂O₂ que pudesse estar presente e evitar assim a sua interferência na leitura de PAA residual, e a mesma apenas foi utilizada para a construção da reta de calibração.

Antes de se proceder a este ensaio com as amostras, fez-me primeiramente uma curva de calibração, seguindo um modo operativo semelhante ao referido anteriormente: adicionou-se o volume de ácido peracético pretendido, 2 mL de iodeto de potássio (KI), 5 mL de solução tampão fosfato e por último 5 mL de solução de DPD. As doses de PAA utilizadas para fazer a curva de calibração foram 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15 e 20 mg.L⁻¹.

A Figura 8 mostra 4 fotografias captadas durante a determinação de PAA residual.

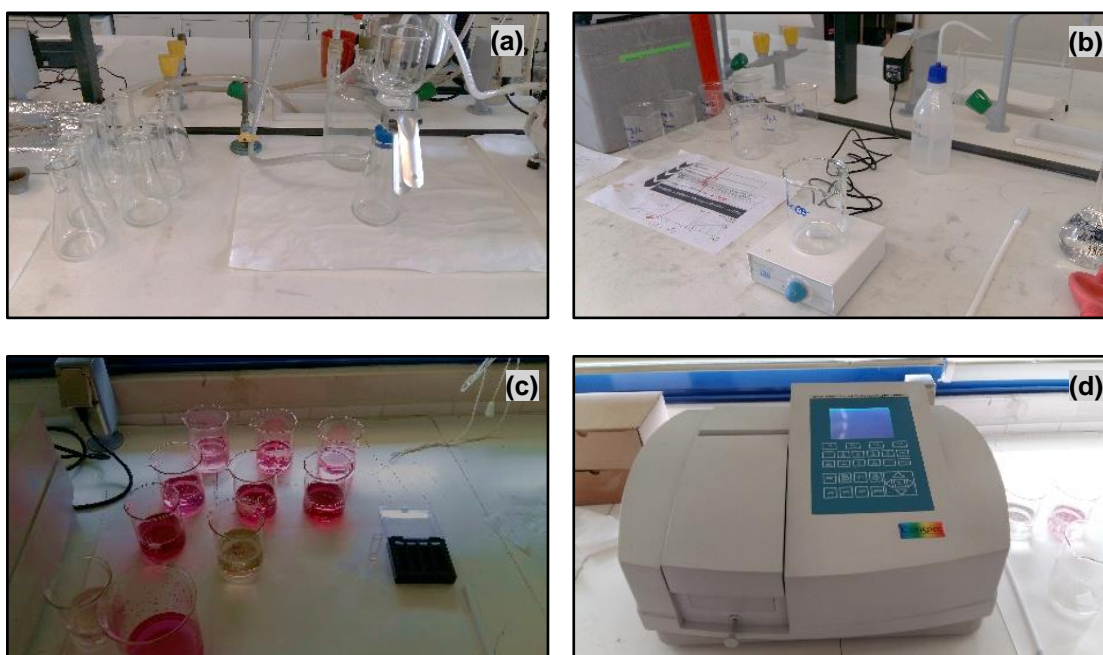


Figura 8. Fotografias captadas durante a determinação do PAA residual. (a) sistema de filtração a vácuo; (b) placa de agitação; (c) cor apresentada pelas amostras após a adição dos reagentes (KI, de solução tampão fosfato e DPD); (d) espectrofotómetro utilizado a 530 nm

4.12 Microbiologia

4.12.1 Notas introdutórias

As amostras após a desinfeção com PAA acompanhadas por uma amostra de ART não desinfectada (amostra de controlo) seguiram de imediato para o laboratório de microbiologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, onde se realizaram as análises aos seguintes parâmetros: coliformes totais, coliformes fecais, microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e microrganismos heterotróficos totais a 37 °C. As amostras foram transportadas em frascos *shott* esterilizados. As análises microbiológicas foram efetuadas em menos de 24 horas (à exceção de duas análises que excederam esse período por 2 - 4 horas).

Nos casos em que as amostras não foram analisadas de imediato preservaram-se a uma temperatura de 4 ± 1 °C.

Para se avaliar a eficiência do PAA como agente desinfetante de águas residuais urbanas tratadas realizaram-se testes microbiológicos. Deste modo, consideraram-se duas finalidades possíveis para a ART após a desinfecção com PAA. A primeira possibilidade a considerar foi a reutilização da ART após a desinfecção com PAA. Contudo, esta análise apenas se baseou num parâmetro, os coliformes fecais. Segundo o D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo XVI) e a NP 4434:2005, referentes à qualidade das águas destinadas à rega e à reutilização de ARUT na rega, respetivamente, os parâmetros avaliados são os coliformes fecais e os ovos de parasitas intestinais/entéricos (também denominados por ovos de helmintas). Por outro lado, estudou-se os efeitos que a descarga do efluente tratado e desinfetado com PAA teria sobre o meio hídrico, através de parâmetros microbiológicos (coliformes totais e coliformes fecais) e de bioensaio. Assim, para se analisar os resultados obtidos, e devido à carência de legislação relativa à descarga de um efluente no meio recetor face aos parâmetros microbiológicos, assumiu-se que os valores referentes à qualidade a nível microbiológico das águas residuais tratadas teriam como valores limite os mesmos valores referentes à qualidade das águas balneares (meios sensíveis). Esta consideração teve como base uma abordagem mais conservativa, uma vez que não tem em conta qualquer fator de diluição no meio recetor, sendo uma maneira de assegurar com menor risco a descarga do efluente (desinfetado com PAA) no meio recetor, isto é, evitar efeitos prejudiciais sobre o ecossistema aquático. Os parâmetros referentes à qualidade das águas balneares podem ser consultados no D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo XV). Na Tabela 12, presente no ponto 2.5, são apresentados os valores limite para ambos os parâmetros. No Anexo II apresentam-se os resultados absolutos dos parâmetros microbiológicos analisados. Para se comparar os valores relativos às reduções de microrganismos, após a desinfecção com PAA, com a literatura consultada, utilizou-se a equação (8):

$$R = \frac{N_0}{N} \quad (8)$$

Em que: R = redução (unidade logarítmica); N_0 = quantidade de microrganismos antes da desinfecção (NMP/100mL); N = quantidade de microrganismos depois da desinfecção (NMP/100mL).

A redução pode ser ainda apresentada em %, através da equação (9):

$$R = \frac{N_0 - N}{N} \times 100 \quad (9)$$

Em que: R = redução (%); N_0 = quantidade de microrganismos antes da desinfecção (NMP/100mL); N = quantidade de microrganismos depois da desinfecção (NMP/100mL).

A sua determinação é também relevante para avaliar o sistema de desinfecção do efluente reutilizado e ter conhecimento do grau de contaminação microbiológica das águas residuais tratadas descarregadas no meio recetor (Perdigão, 2017).

4.12.2 Coliformes Totais e Coliformes Fecais

Para se proceder à contagem dos coliformes totais e fecais efetuaram-se filtrações através de membranas estéreis de poro 0,45 µm. As membranas têm como função reter os microrganismos. Os volumes de inóculo foram de 0.01, 0.1, 1, 10, 25, 50 e 100 mL. Quando se verificou que os volumes de 25 ou 50 mL tinham dificuldades em serem filtrados, os volumes seguintes (50 e/ou 100 mL) não eram filtrados nem contabilizados.

De seguida, colocaram-se as membranas numa placa de petri com meio de lauril sulfato de sódio agar (LCA - *Lauryl Sulphate Agar*, SABL 117, agar).

Posteriormente, as membranas cujo o objetivo era a contagem de coliformes totais foram incubadas a 37 °C; as membranas cujo o objetivo era a contagem de coliformes fecais foram incubadas a 44 °C. As colónias desenvolveram-se à superfície da membrana. Os resultados dos testes foram obtidos através da observação das placas de petri, nomeadamente:

- Teste positivo: colónias lisas brancas, cremes ou amareladas;
- Teste negativo: colónias grandes e rugosas brancas ou cremes, colónias amarelas brilhantes, colónias de cor azul-esverdeado.

As contagens de microrganismos foram realizadas após 24 horas e após 48 horas.

É importante referir que, dado ser necessário realizar várias inoculações para a pesquisa dos diferentes tipos de microrganismos, realizou-se uma diluição geral de 10^{-2} , transferindo 1 ml da amostra a analisar para um frasco com 99 ml de água estéril, e depois agitou-se bem (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

4.12.3 Microrganismos quantificáveis a 22 °C e a 37 °C

Para se proceder à contagem dos microrganismos quantificáveis a 22 °C e a 37 °C, consideraram-se volumes de inóculo de 0.01, 0.1 e 1 mL e recorreu-se à técnica de incorporação. Isto é, pipetou-se o respetivo volume para uma caixa de petri vazia e depois adicionou-se o meio de PCA - *Plate Count Agar* (SABL 100). De seguida, agitou-se a caixa de petri para se homogeneizar a amostra e esperou-se alguns minutos (2 - 5 min) para o meio solidificar. Por fim, as caixas de petri foram incubadas às respetivas temperaturas (22 °C e 37 °C). Os resultados dos testes foram obtidos através da observação das placas de petri. As contagens de microrganismos foram realizadas após 24 horas e após 48 horas.

É importante referir que, dado ser necessário realizar várias inoculações para a pesquisa dos diferentes tipos de microrganismos, realizou-se uma diluição geral de 10^{-2} , transferindo 1 ml da amostra a analisar para um frasco com 99 ml de água estéril, e depois agitou-se bem (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer, McCarty & Parkin, 2003).

4.13 Bioensaio com a planta/macrófita *Lemna minor*

Após os ensaios de jar-test e as análises microbiológicas, elegeram-se as três melhores condições e para estas realizou-se um bioensaio de toxicidade com a *Lemna minor*. A macrófita, após ser recolhida, foi isolada e mantida em condições recomendadas pela norma n.º 221 da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OECD, 2006) e foi identificada como *Lemna minor* (Palhinha, 1939). O procedimento utilizado foi a norma n.º 221 da OCDE, *Guidelines for the testing of chemicals* (OECD, 2006). O procedimento foi adaptado uma vez que o objetivo era testar o efeito do efluente sobre a planta e testar ainda o efeito do PAA sobre a planta, tanto no efluente como no meio de cultura. Este teste baseia-se no crescimento exponencial das culturas da planta (i.e. quando a planta é colocada no meio de cultura) e permite avaliar o efeito das condições consideradas (doses aplicadas ou apenas o próprio efluente), através do crescimento da planta nessas condições durante um período de 7 dias. O bioensaio foi realizado em laboratório e em condições controladas. As condições de incubação foram as seguintes: intensidade luminosa de 6 500 a 10 000 lux (lâmpadas fluorescentes) e temperatura de 24 ± 2 °C. As condições estudadas foram as seguintes:

- Efluente (proveniente de jusante do tratamento secundário, nomeadamente dos biofiltros, da ETAR X)
- Efluente + 5 mg.L⁻¹ PAA
- Efluente + 10 mg.L⁻¹ PAA
- Efluente + 15 mg.L⁻¹ PAA
- Meio de cultura (steinberg)
- Meio de cultura + 5 mg.L⁻¹ PAA
- Meio de cultura + 10 mg.L⁻¹ PAA
- Meio de cultura + 15 mg.L⁻¹ PAA

Apesar do procedimento da OCDE (2006) aconselhar utilizar no mínimo 5 concentrações de teste, apenas foram testadas três concentrações diferentes (5, 10 e 15 mg.L⁻¹). Como já foi referido anteriormente, este teste foi adaptado e as doses de PAA seleccionadas para o teste corresponderam às que conduziram aos melhores resultados.

O teste teve a duração de 7 dias (sendo considerado como teste crónico), onde se utilizou os organismos vivos (*in vivo*), sem a renovação/substituição do meio (funcionamento estático).

A primeira etapa do bioensaio foi o teste de referência. Este teste é realizado com uma substância de referência, neste caso foi o dicromato de potássio. O teste de referência é um controlo positivo que serve para verificar se o organismo teste tem a sensibilidade esperada, pois a *Lemna minor* já foi testada com este composto (o dicromato de potássio) e sabe-se qual é o intervalo de sensibilidade (OECD, 1999). Se os resultados obtidos não se encontrarem dentro dos intervalos esperados, não devem ser considerados uma vez que poderão estar a sobrestimar ou subestimar a toxicidade real. A possibilidade dos resultados não serem válidos pode-se explicar, entre outras coisas, pelas diferentes condições fisiológicas dos organismos de teste.

Os parâmetros avaliados foram os seguintes: produtividade (*yield*) e a taxa de crescimento média específica (*average specific growth rate*) e a taxa de inibição de crescimento (*inhibition of growth rate*), obtidos através do número de frondes e da área foliar.

À exceção do meio de cultura, em que se consideraram 6 réplicas por ser o grupo de controlo, todas as outras condições contaram com três réplicas (tal como aconselha o protocolo da OCDE). Para o grupo de controlo (meio de cultura + planta) foram consideradas 6 réplicas de modo a minimizar-se possíveis acidentes laboratoriais que pudessem levar ao fracasso deste ensaio laboratorial.

Considerou-se um volume de 100 mL por réplica. Para as condições que continham PAA prepararam-se soluções-mãe, ou seja, três soluções de 300 mL com as concentrações pretendidas (5, 10 ou 15 mg.L⁻¹). De seguida, dividiram-se as respetivas soluções-mãe em volumes iguais por réplica, vertendo 100 mL por cada erlenmeyer. Deste modo, a utilização de soluções-mãe permitiu ter a mesma concentração em todas as réplicas, independentemente do volume adicionado, o que permitiu produzir resultados mais fiáveis. O mesmo se fez para o grupo de controlo em que se verteu 100 mL de meio de cultura (steinberg) pelas 6 réplicas consideradas. De igual forma, verteu-se 100 mL de efluente tratado não desinfetado pelas três réplicas consideradas.

De seguida, mediu-se o pH e a temperatura de cada solução-mãe. Ambos os parâmetros foram medidos no início do teste e o valor final considerado correspondeu à média das três medições efetuadas a cada solução-mãe (i.e. três medições por condição). O pH e a temperatura foram medidos através do aparelho inoLab WTW series, pH/ION 735.

Segundo o procedimento da OCDE (2006), deve-se colocar 9 a 12 frondes/folhas por erlenmeyer (por réplica). Assim, colocaram-se 4 plantas com 3 frondes cada uma em todos os erlenmeyers e taparam-se com algodão de forma a minimizar a evaporação de gases e proteger de eventuais contaminações acidentais. Os erlenmeyers foram colocados aleatoriamente na zona de teste, tal como se pode ver pela Figura 9, de forma a minimizar a possível influência de eventuais diferenças de temperatura ou intensidade luminosa.



Figura 9. Local onde se realizou o bioensaio

De notar que o PAA esteve em contacto com o efluente durante algum tempo (aproximadamente uma hora), uma vez que antes do início do bioensaio foram preparadas as condições que iriam ser estudadas. Deste modo, a planta foi exposta a concentrações residuais de PAA, isto é, a concentração inicial a que se encontrava o PAA (5, 10 ou 15 mg.L⁻¹) no efluente, não correspondeu à concentração inicial com a qual a planta, no início do teste, teve contacto.

As variáveis medidas durante o teste foram: o número de frondes e a área foliar. Estas variáveis foram determinadas no início e no final do teste e pelo menos uma vez de três em três dias, ou seja, foram determinadas nos dias 17, 19, 22 e 24 de Outubro de 2018, através da análise das fotografias captadas nesses 4 dias. Essa análise foi efetuada recorrendo ao programa ImageJ (Ferreira & Rasband, 2012), sendo este um programa de domínio público e que consiste no processamento de imagens. Além disso, foram anotadas algumas observações como por exemplo o crescimento de algas ou a morte da planta (necrose).

Para ambas as variáveis calcularam-se a taxa de inibição de crescimento (*inhibition of growth rate*, I_r) e a produtividade (*yield*, I_y), segundo a metodologia descrita na OCDE (2006). Para se calcular a taxa de inibição de crescimento, tem que se calcular primeiramente a taxa de crescimento média específica (μ) que foi obtida através da equação (10):

$$\mu_{i-j} = \frac{\ln(N_j) - \ln(N_i)}{t} \quad (10)$$

Em que: μ_{i-j} = taxa de crescimento média específica do tempo i até j ; N_i = variável medida no grupo de controlo ou tratamento no tempo i ; N_j = variável medida no grupo de controlo ou tratamento no tempo j ; t = período de tempo de i a j . Posto isto, a taxa de inibição de crescimento foi obtida através da equação (11):

$$\% I_r = \frac{(\mu_C - \mu_T)}{\mu_C} \times 100 \quad (11)$$

Em que: $\% I_r$ = taxa de inibição de crescimento médio específico; μ_C = valor médio de μ para o grupo de controlo; μ_T = valor médio de μ para o grupo de tratamento em consideração.

Por fim, calculou-se a produtividade que foi obtida através da equação (12):

$$\% I_y = \frac{(b_C - b_T)}{b_C} \times 100 \quad (12)$$

Em que: $\% I_y$ = percentagem de redução na produtividade; b_C = diferença entre a área foliar final e inicial do grupo de controlo; b_T = diferença entre a área foliar final e inicial do grupo de tratamento em consideração.

Para finalizar o teste mediu-se o pH e a temperatura de cada erlenmeyer. Os valores de pH e temperatura considerados como valores finais corresponderam à média dos valores obtidos para cada réplica. O teste é considerado válido caso a média da taxa de crescimento do grupo de controlo seja superior ou igual a 0,275 d⁻¹, sendo este o único critério de validação do teste (OECD, 2006). A diferença de pH do grupo de controlo, medido no primeiro e no último dia de ensaio, não deve ser superior a 1,5 unidades. Contudo, desde que o critério de validação seja verificado, este requisito (se não for verificado) não invalida o teste (OECD, 2006).

4.14 Avaliação de risco do PAA

A utilização de PAA requer uma atenção sobre os seus potenciais efeitos ecotoxicológicos, diretos e indiretos, no meio aquático (Antonelli *et al.*, 2013).

A avaliação de risco do PAA teve como base a informação sintetizada por Henao *et al.* (2018) referente aos bioensaios já realizados outrora para o PAA, e teve como objetivo avaliar os potenciais riscos da sua utilização para a desinfecção de ARUT. Os dados disponibilizados referiam-se aos valores de CE₅₀ (concentração com efeitos tóxicos em 50% da população) e de CL₅₀ (concentração letal para 50% da população), ambos os parâmetros traduzidos por mortalidade ou imobilidade.

Para avaliar o risco do PAA considerou-se duas abordagens: *first tier* PNEC (*predicted no-effect concentration*) que tem como base os valores de toxicidade das espécies padrão; e o *second tier* PNEC que tem como base o valor de HC₅ (*hazardous concentration*) do grupo taxonómico considerado.

Com base nos valores de toxicidade das espécies padrão, nomeadamente *Vibrio fischeri* (bactérias), *Raphidocelis subcapitata* (alga, representante dos produtores primários), *Daphnia magna* (crustáceos) e *Oncorhynchus mykiss* (peixes), calculou-se a concentração considerada segura, o *first tier* PNEC (*predicted no-effect concentration*) através da equação (13):

$$PNEC_{1stT} = \frac{CE_{50}}{AF} \quad (13)$$

Em que: PNEC_{1stT} = Concentração considerada segura, calculada através das espécies padrão (mg.L⁻¹); CE₅₀ = Concentração efetiva em 50% da população (mg.L⁻¹); AF = fator de avaliação (*assessment factor*). O fator de avaliação (AF) considerado foi de 100 para os crustáceos e peixes (EFSA, 2013), de 10 para alga (EFSA, 2013) e de 3 para as bactérias (Daam *et al.*, 2010).

Na abordagem relativa ao *second tier* PNEC, os grupos considerados para esta avaliação de risco foram os crustáceos e os peixes. Segundo Rico *et al.* (2011), o grupo a considerar tem de ter pelo menos 5 espécies diferentes, o que se verificou para os crustáceos e para os peixes, mas não se verificou para as bactérias e para as algas.

As curvas normais logarítmicas expressam a sensibilidade de diferentes espécies e servem para comparar os valores de CE₅₀ ou CL₅₀, obtidos a partir dos dados de toxicidade referentes ao PAA. Estas curvas são também designadas por SSD (*Species Sensitivity Distribution*) e mostram diversos valores de toxicidade e, assim, consegue-se fazer uma melhor estimativa da sensibilidade das espécies consideradas, pertencentes a um ou mais grupos taxonómicos, do que testar e considerar somente as espécies padrão. As distribuições log-normal dos valores de CE₅₀ e CL₅₀ apresentados foram elaboradas através do programa ETX 2.0 (van Vaardingem *et al.*, 2004). Como este programa assume uma distribuição log-normal, a log-normalidade foi testada com o teste Anderson-Darling considerando um nível de significância de 5%. É importante referir que para as espécies que continham mais do que um valor de CE₅₀ ou CL₅₀ calcularam-se as respetivas médias geométricas, de modo a atenuar os valores mais elevados.

O HC₅, i.e. concentração perigosa para 5% das espécies, e o respetivo intervalo de confiança foram calculados através do programa anteriormente referido (ETX 2.0) recorrendo à metodologia descrita por Aldenberg & Jaworska (2000). A Figura 10 é um exemplo de um gráfico SSD e indica as respetivas variáveis que se podem calcular através dele.

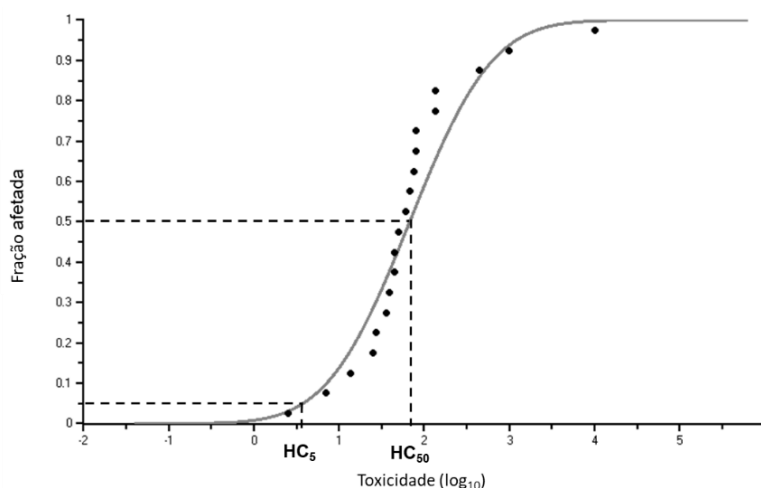


Figura 10. Exemplo de um gráfico SSD

As condições em que os testes foram realizados apresentam-se na Tabela 20. No caso dos crustáceos, apesar da espécie *Thamnocephalus platyurus* ter tido uma duração de 1,5 horas (diferente das outras espécies do grupo que tiveram uma duração entre 24 e 96 horas), esta foi igualmente considerada de maneira a ter-se pelo menos 5 espécies por grupo.

Tabela 20. Condições em que os testes foram realizados

Grupo taxonómico	Nº de espécies	Duração do teste (horas)	Parâmetro avaliado (mortalidade/imobilidade)
Crustáceos	5	1.5, 24, 48 e 96	CE ₅₀ e CL ₅₀
Peixes	15	24, 48 e 96	CL ₅₀

Com base no valor de HC₅, obtido para cada grupo através dos gráficos SSD, calculou-se o *second tier* PNEC, tendo em conta um AF de 5 (CE, 2011), através da equação (14):

$$PNEC_{2ndT} = \frac{HC_5}{AF} \quad (14)$$

Sendo que: PNEC_{2ndT} = Concentração considerada segura calculada através das espécies consideradas (mg.L⁻¹); HC₅ = concentração perigosa para 5% das espécies (mg.L⁻¹); AF = fator de avaliação (*assessment factor*).

Numa primeira abordagem tentou-se avaliar o risco atual que a descarga de um efluente tratado e desinfetado com PAA teria sobre a biota aquática. Como tal, foi necessário estimar os valores das concentrações previstas no ambiente (PEC, i.e. *predicted environmental concentrations*).

Para se avaliar esse risco teve-se em consideração o caudal médio diário a tratar na ETAR X, obtido através da média dos caudais registados em 2017 segundo Perdigão (2017). Além disso, considerou-se o caudal médio do Rio Tejo, o mais próximo possível do local da descarga, através de dados fornecidos pelo SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos, 2018) relativos aos caudais médios diários registados na estação de Almourol e através do caudal apresentado pelo ICNF (Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, 2018). Com os valores de PNEC, tanto para o *first tier* PNEC como para o *second tier* PNEC, elaborou-se uma tabela de risco do PAA sobre os grupos taxonómicos considerados. Nesta tabela confrontou-se os valores de PNEC com os valores de PEC e os valores apresentados na tabela são relativos ao rácio de PEC/PNEC. No caso do valor obtido para o risco ser superior a “1” considera-se que há risco, uma vez que a concentração prevista é mais elevada do que a concentração considerada segura; caso o valor obtido para o risco seja inferior a “1” considera-se que não há risco, uma vez que a concentração prevista é inferior à concentração considerada segura. Quanto maior o valor obtido, maior é o risco e vice-versa.

A concentração residual de PAA no efluente foi obtida para cada concentração, nomeadamente 5, 10 e 15 mg.L⁻¹ (presente no ponto 5.3.3). Por outro lado, a concentração residual de PAA considerada no Rio Tejo, aquando da descarga do efluente no meio recetor, foi calculada através de um coeficiente de diluição (15):

$$F_D = \frac{Q_{rio}}{Q_{efluente}} \quad (15)$$

Em que: F_D – Fator de diluição; Q_{rio} = caudal do rio tejo no local mais próximo possível da descarga (m³.s⁻¹); $Q_{efluente}$ = caudal do efluente (m³.s⁻¹).

Para calcular a concentração prevista no rio (PEC) aplicou-se a equação (16):

$$[PEC \text{ rio}] = \frac{[PAA \text{ residual}]}{F_D} \quad (16)$$

Em que: $[PEC \text{ rio}]$ = Concentração prevista no ambiente (mg.L⁻¹); $[PAA \text{ rio}]$ = concentração residual de PAA após desinfecção (mg.L⁻¹); F_D = fator de diluição.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das amostras de água residual tratada (ART) não desinfetadas

As amostras de água residual tratada, recolhidas na ETAR X, provêm de jusante do tratamento secundário (biofiltros). Os parâmetros determinados foram os seguintes: pH, temperatura, turvação, sólidos suspensos totais, sólidos totais, CQO, azoto kjeldahl, coliformes totais, coliformes fecais, microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e microrganismos heterotróficos totais a 37 °C. Na Tabela 21 apresentam-se as características das amostras de ART não desinfetadas e os respetivos dias das análises das amostras.

Tabela 21. Características da água residual tratada

Parâmetros	04/07/2018*	04/07/2018	16/07/2018	23/07/2018
pH	7,7	7,4	7,6	7,1
Turvação (NTU)	17,8	17,6	11,4	10,2
Temperatura (°C)	21,8	23,5	23,7	22,1
CQO (mg O ₂ /L)	ND	105,8	72,5	105,1
Azoto Kjeldahl (mg/L)	ND	37,7	ND	38,2
ST (mg/L)	ND	1106,0	ND	ND
SST (mg/L)	ND	8,0	ND	ND
Coliformes Totais (NMP/100mL)	3,0 x 10 ⁶	1,1 x 10 ⁶	2,0 x 10 ⁵	3,0 x 10 ⁵
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	2,0 x 10 ⁶	2,0 x 10 ⁶	2,5 x 10 ⁴	6,0 x 10 ⁴
Microrganismos heterotróficos a 22°C (nº/100mL)	3,2 x 10 ⁶	1,3 x 10 ⁵	5,0 x 10 ⁵	5,0 x 10 ⁶
Microrganismos heterotróficos a 37°C (nº/100mL)	1,2 x 10 ⁶	1,1 x 10 ⁵	5,5 x 10 ⁵	2,5 x 10 ⁶

ND – Não Determinado; * Caracterização microbiológica da água residual tratada sem tiosulfato de sódio adicionado

No Anexo III são apresentados os valores de bactérias coliformes fecais/termotolerantes que se registaram semanalmente nos últimos dois anos na ETAR X. Apesar de se verificar uma variação de valores significativa, pode-se observar que os valores obtidos para este parâmetro encontram-se dentro da gama de valores registados pela ETAR.

5.2 Ensaio de Jar-test: doses e tempos de contacto

Realizaram-se ensaios de jar-test com o objetivo de determinar a condição ótima, isto é, determinar a concentração de PAA e o tempo de contacto mais baixos que permitiam satisfazer os requisitos referente aos coliformes fecais (CF) e aos coliformes totais (CT). Para as doses de PAA aplicadas às amostras considerou-se os valores de referência em efluentes secundários apresentados na literatura consultada. De ensaio para ensaio foi-se ajustando as doses e tempos de contacto através dos resultados obtidos para os CF e os CF. As ETAR em Portugal recorrem maioritariamente, no processo de desinfecção de águas residuais ao cloro e à radiação UV (Monte

& Albuquerque, 2010). As doses de PAA aplicadas são semelhantes às doses de cloro utilizadas (Saraiva, 2015). Geralmente o cloro e a radiação UV têm tempos de contacto baixos (cloro < 30 min e UV \approx 5 min) e, por isso, considerou-se principalmente tempos de contacto equivalentes (5 - 20 min). Neste sentido, o custo de investimento seria minimizado, ou até mesmo nulo, caso a solução fosse a substituição do cloro por PAA, uma vez que as ETAR que recorrem ao cloro para a desinfecção de águas residuais já possuem um local de contacto entre a AR e o desinfetante. As doses e os tempos de contacto foram escolhidos com o objetivo de testar diferentes condições que não comprometessem o rácio custo/eficácia e respeitassem de igual modo os valores limite considerados. Na Tabela 22 são apresentadas as doses e os respetivos tempos de contacto que foram alvo de estudo.

Tabela 22. Doses e tempos de contactos testados

Dia do ensaio	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min)
04/07/2018	2	15
	5	15
	10	15
	15	15
16/07/2018	5	20
	10	20
	10 *	15 *
	15 *	15 *
	20	10
23/07/2018	5 *	20 *
	15	10
	15 *	10 *
	20	5
	20 *	5 *
	20 *	10 *

* repetições de condições já analisadas

5.3 Caracterização da água residual tratada após a desinfecção com PAA

5.3.1 Caracterização físico-química

Após o jar-test determinou-se para cada condição (dose e tempo de contacto respetivo) os seguintes parâmetros: CQO, pH, temperatura, turvação e azoto kjeldahl. No Anexo IV apresentam-se os valores de todos parâmetros físico-químicos analisados.

Segundo Kitis (2004) por cada 5 mg.L⁻¹ de PAA poderão formar-se 13 mg.L⁻¹ de ácido acético, isto considerando a estequiometria relativa à decomposição do PAA, resultando num aumento de 14 mg.L⁻¹ da CQO. Como é possível observar pela Tabela 23, o aumento esperado da CQO (Δ teórico), para cada condição, não se verificou. A discrepância entre os valores esperados e

os valores reais pode ser explicada pela presença de resíduos de peróxido de hidrogénio (Luukkonen *et al.*, 2014) e devido ao peróxido de hidrogénio e ao próprio perácido reagirem com o ião dicromato (oxidante utilizado na determinação da CQO) (Lee *et al.*, 2011; Luukkonen *et al.*, 2014; Talinli & Anderson, 1992). Segundo Luukkonen *et al.* (2014) a composição do PAA utilizado também pode interferir nos resultados obtidos devido ao rácio entre o PAA e o ácido acético.

Tabela 23. CQO inicial e final e respetiva variação teórica e real

Dia do ensaio	CQO inicial ¹ (mg O ₂ /L)	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min)	CQO final ² (mg O ₂ /L)	Δ teórico (mg O ₂ /L)	Δ real (mg O ₂ /L)
04/07/2018	106	2	15	94	6	-12
		5	15	165	14	59
		10	15	113	28	7
		15	15	226	42	120
16/07/2018	73	5	20	108	14	36
		10	20	122	28	50
		10	15	113	28	40
		15	15	146	42	73
		20	10	137	56	64
23/07/2018	105	5	20	61	14	-44
		15	10	104	42	-2
		15	10	99	42	-6
		20	5	165	56	60
		20	5	151	56	46
		20	10	122	56	17

¹CQO inicial – CQO do efluente não desinfetado; ²CQO final – CQO do efluente após desinfecção;

*Δ teórico – determinado segundo Kitis (2004)

Por outro lado, é possível verificar que os valores de CQO final foram, para a maioria das condições, superiores aos valores de CQO inicial (Δ real > 0). Segundo Lefevre, Audic & Ferrand (1992), Lazarova *et al.* (1998), Kitis (2004), Luna-Pabello *et al.* (2009) e Cavallini *et al.* (2013b) a utilização de PAA faz aumentar a CQO, o que corrobora a maioria dos resultados obtidos. Os desinfetantes que atuam como agentes oxidantes podem aumentar o valor da CQO através de reações que tornam os compostos orgânicos mais resistentes em compostos mais biodegradáveis (Wagner *et al.*, 2002). Contudo, verifica-se que alguns valores de CQO diminuíram após a desinfecção com PAA. No estudo de Baldry *et al.* (1995) quando se aplicou doses ≤ 6 mg.L⁻¹ verificou-se um decréscimo da CQO de cerca de 7,5 mg.L⁻¹. A diminuição da CQO pode ser explicada pela oxidação da matéria orgânica (Luukkonen & Pehkonen, 2017). Segundo o Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho, o limite de descarga de CQO é de 125 mg.L⁻¹, o que inviabiliza à partida 4 condições, nomeadamente: 5 mg.L⁻¹ e 15 min; 15 mg.L⁻¹ e 15 min; 20 mg.L⁻¹ e 10 min; 20 mg.L⁻¹ e 5 min.

É de notar que o maior aumento de CQO foi de 120 mg O₂.L⁻¹, para a condição 15 mg.L⁻¹ e 15 min, o que representa um incremento bastante significativo, mas na repetição desta condição o aumento verificado foi apenas de 73 mg O₂.L⁻¹. No entanto, há uma diferença assinalável entre os valores de CQO inicial e final registado em todas as amostras (-44 a +120 mg O₂.L⁻¹). Considera-se que, segundo os resultados obtidos e a literatura consultada, os extremos -44 e +120 mg O₂.L⁻¹ não são representativos e portanto foram considerados *outliers*. Assim, em termos médios, através dos resultados obtidos, por cada 10 mg.L⁻¹ de PAA há um aumento de cerca de 32 mg.L⁻¹ na CQO.

Uma vez que o PAA se decompõe em ácido acético (e peróxido de hidrogénio) é expectável que após a sua utilização se verifique um decréscimo de pH (Hey *et al.*, 2012; Luukkonen *et al.*, 2014). Segundo Luukkonen *et al.* (2014) a adição de PAA a uma ART resulta na diminuição do pH, sendo esta representada pela seguinte equação (17):

$$pH = -0,033 \times Dose\ de\ PAA\ (mg/L) \quad (17)$$

Como é possível observar pela Tabela 24, a diminuição de pH esperada (Δ teórico) é semelhante à diminuição de pH real. No entanto, registou-se um valor (para a dose de PAA de 10 mg.L⁻¹ e tempo de contacto de 15 min) onde se verificou um aumento de pH (+0,20), mas considerou-se um *outlier* uma vez que das 15 amostras analisadas foi a única que verificou um aumento (além do mais pouco significativo).

Tabela 24. pH inicial e final e respetiva variação teórica e real

Dia do ensaio	pH inicial ¹	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min)	pH final ²	Δ teórico*	Δ real
04/07/2018	7,65	2	15	7,59	-0,07	-0,06
		5	15	7,45	-0,17	-0,20
		10	15	7,85	-0,33	0,20
		15	15	7,03	-0,50	-0,62
16/07/2018	7,61	5	20	7,33	-0,17	-0,28
		10	20	7,29	-0,33	-0,32
		10	15	7,21	-0,33	-0,40
		15	15	7,27	-0,50	-0,34
		20	10	7,08	-0,66	-0,53
23/07/2018	7,11	5	20	7,03	-0,17	-0,08
		15	10	6,77	-0,50	-0,34
		15	10	6,84	-0,50	-0,27
		20	5	6,71	-0,66	-0,40
		20	5	6,72	-0,66	-0,39
		20	10	6,94	-0,66	-0,17

¹pH inicial - pH do efluente não desinfetado; ²pH final - pH do efluente após desinfecção;

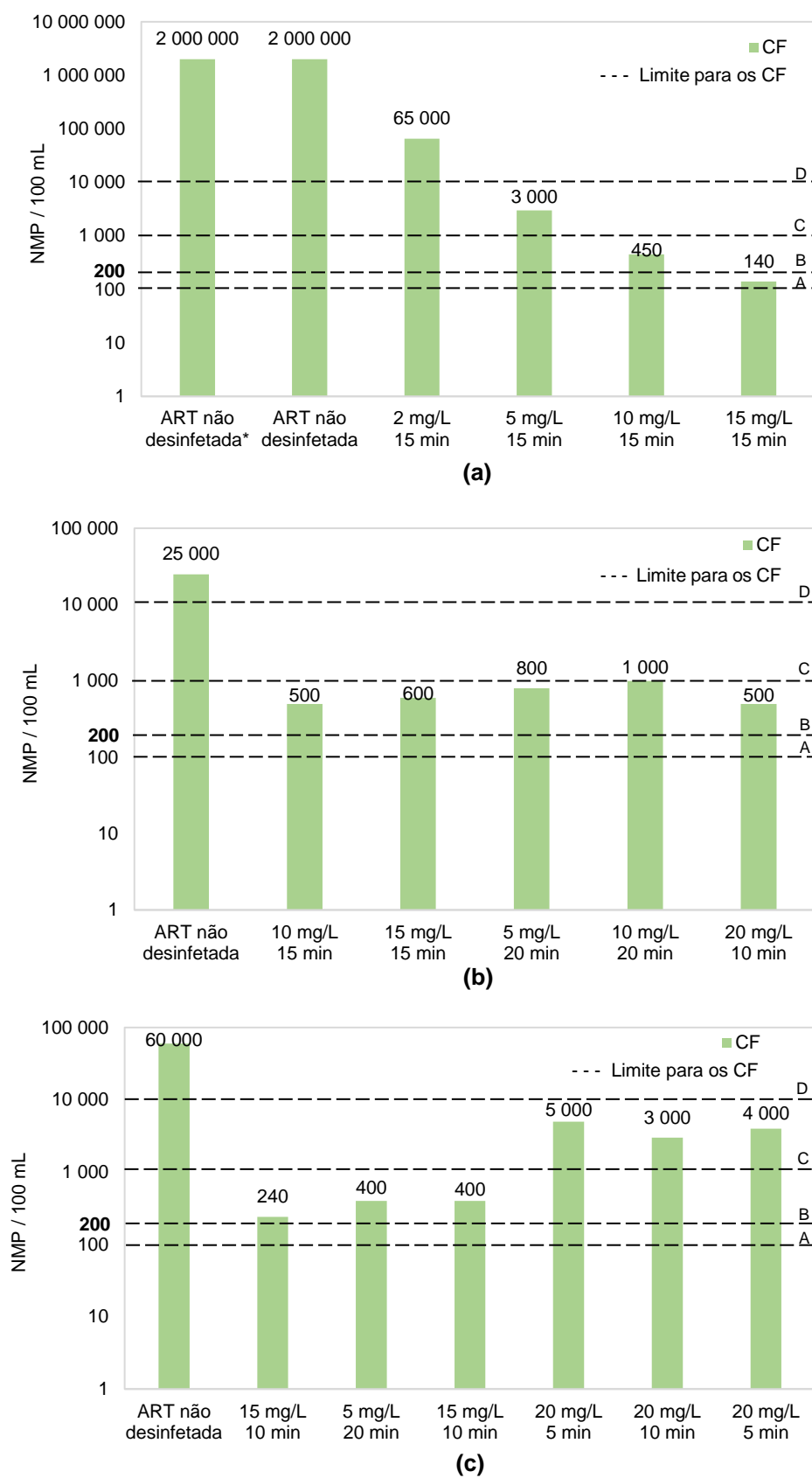
* Δ teórico - determinado segundo Luukkonen *et al.* (2014)

Segundo Kitis (2004), Hey *et al.* (2012) e Luukkonen *et al.* (2014) a utilização de PAA leva a uma diminuição do pH, o que corrobora os resultados obtidos. No entanto, estes decréscimos de pH não foram significativos e em nada comprometem a qualidade da água residual tratada, nomeadamente o uso de baixas concentrações de PAA até 10 mg.L⁻¹, habitualmente verificadas no processo de desinfecção (Cavallini *et al.*, 2013b). Da mesma forma, quando se adicionaram as doses de 15 e 20 mg.L⁻¹ também não se verificou uma diminuição significativa do pH (entre -0,17 e -0,62). Os valores de pH estão de acordo com o estipulado no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, em que, para a qualidade das águas balneares (Anexo XV), o pH tem um VMA entre 6 e 9; e em que, para a qualidade das águas destinadas à rega (Anexo XVI), o pH tem um VMR entre 6,5 e 8,4 e um VMA entre 4,5 e 9,0.

5.3.2 Caracterização microbiológica

Para se avaliar a eficiência do PAA como agente desinfetante de águas residuais urbanas tratadas realizaram-se testes microbiológicos. Deste modo, consideraram-se dois possíveis destinos para a ART após a desinfecção com PAA.

A primeira possibilidade a considerar foi a reutilização da ART após a desinfecção com PAA. A Figura 11 (a, b e c) mostra os valores obtidos para os coliformes fecais através das análises microbiológicas realizadas para as condições testadas.



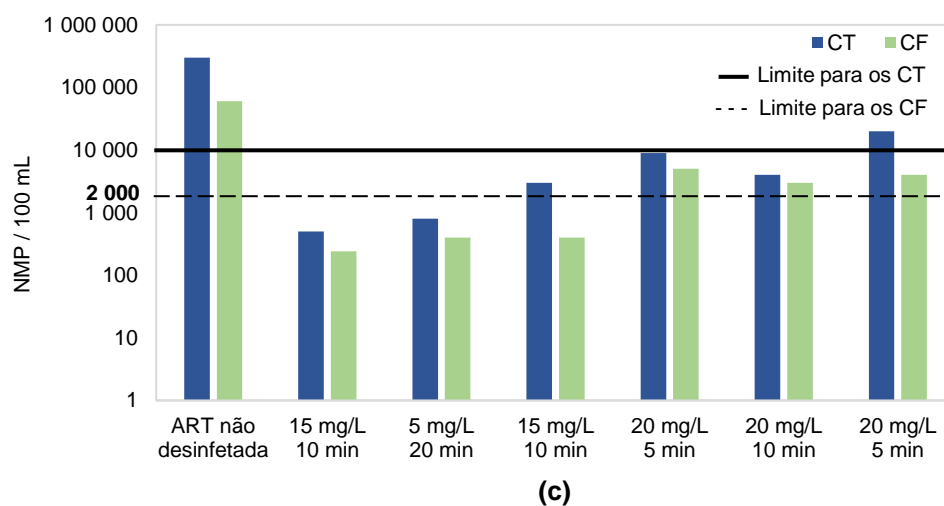
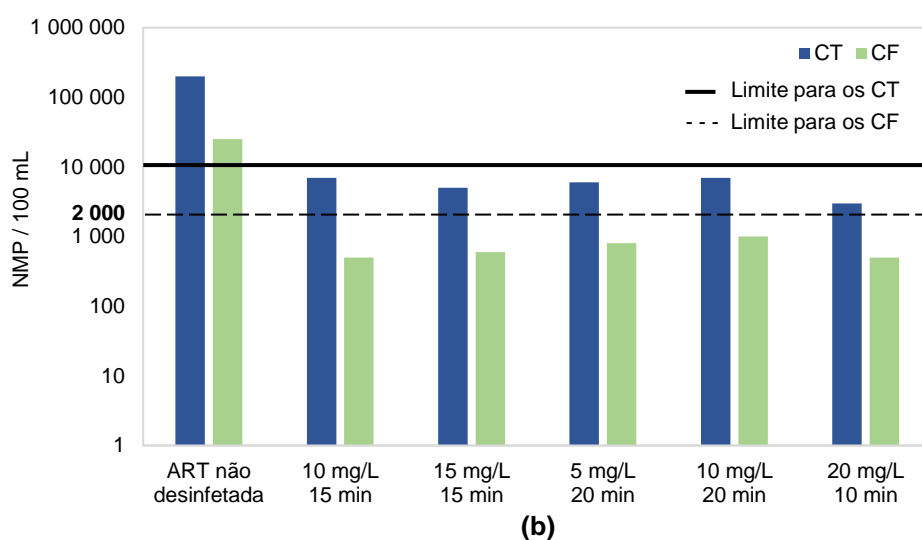
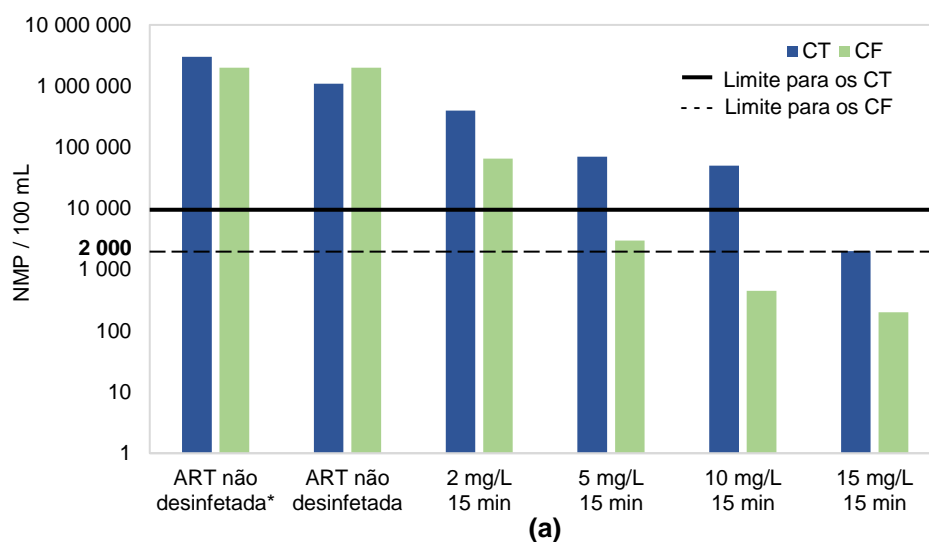
(a) 04/07/2018; (b) 16/07/2018; (c) 23/07/2018; CF – coliformes fecais; * não se adicionou tiosulfato de sódio; A, B, C e D – categorias segundo a NP 4434:2005

Figura 11. Coliformes fecais vs dose aplicada e respetivo tempo de contacto

Segundo as categorias atribuídas pela NP 4434:2005, das condições testadas uma corresponde à categoria B, 9 à categoria C e 4 à categoria D. Apenas uma condição, nomeadamente a dose de 2 mg.L⁻¹ e um tempo de contacto de 15 minutos, não apresenta o valor mínimo de 10 000 NMP/100 mL e portanto não se encontra em condições de reutilização (segundo a NP 4434:2005). Por outro lado, a condição de 15 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 minutos do dia 04/07/2018, resultou num efluente tratado de categoria B. Porém, no dia 16/07/2018 testou-se novamente essa condição e o resultado foi ligeiramente diferente pois a amostra correspondeu à categoria C. Assim, relativamente à média, considerou-se que essa condição resulta num efluente tratado de categoria C. As 4 condições que correspondem à categoria D são: 5 mg.L⁻¹ e 15 min, 20 mg.L⁻¹ e 10 min e 20 mg.L⁻¹ e 5 min. Apesar de no dia 16/07/2018 ter-se testado a condição 20 mg.L⁻¹ e 10 min e esta resultar num efluente de categoria C, no dia 23/07/2018 fez-se a repetição desta condição e esta correspondeu à categoria D. Assim, relativamente à média, considerou-se que essa condição resulta num efluente tratado de categoria C. Em suma, das condições testadas, a maioria dá origem a um efluente tratado de categoria C. É de notar que a nível de características físico-químicas, a NP 4434:2005 tem em consideração 4 parâmetros: pH, SST, RAS (razão de adsorção de sódio) e salinidade. Destes parâmetros apenas o pH e os SST foram medidos. A NP 4434:2005 recomenda que o pH esteja dentro do intervalo recomendado de 6,5 a 8,4 e os SST sejam iguais ou inferiores a 60 mg.L⁻¹. Os SST foram medidos apenas uma vez na amostra de ART não desinfetada e apresentaram o valor de 8 mg.L⁻¹ (como se pode verificar na Tabela 21 presente no ponto 5.1). Para os SST só foi realizada uma medição uma vez que não era esperado que esse valor sofresse qualquer alteração. O pH foi medido para todas as condições testadas e estas apresentaram valores entre 6,71 e 7,85 (como se pode verificar na Tabela 24 presente no ponto 5.3.1).

Numa segunda fase, estudou-se a possibilidade de descarregar o efluente tratado e desinfetado com PAA, analisando os coliformes totais e os coliformes fecais. A Figura 12 (a, b e c) mostra os valores obtidos para os coliformes totais e para os coliformes fecais através das análises microbiológicas realizadas para as condições testadas.

No dia 04/07/2018 testaram-se 4 condições e apenas uma, nomeadamente 15 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 minutos, respeitou os limites definidos para ambos os parâmetros avaliados (limites esses referidos no ponto 4.12.1). Estas análises microbiológicas demonstraram que para o mesmo tempo de contacto uma concentração maior de PAA faz aumentar a eficiência da desinfecção, ou seja, os valores de coliformes (totais e fecais) diminuem aquando de uma dose de PAA maior. Estes resultados corroboram os resultados obtidos por Falsanisi *et al.* (2006). Por outro lado, os resultados obtidos nos outros dois dias não demonstraram o mesmo. No dia 16/07/2018, todas as condições testadas estavam conformes, isto é, estavam abaixo dos limites considerados e os resultados obtidos foram todos semelhantes. Por fim, no dia 23/07/2018, das 6 condições testadas apenas metade mostrou-se em conformidade com os limites considerados.



(a) 04/07/2018; (b) 16/07/2018; (c) 23/07/2018; CT – coliformes totais; CF – coliformes fecais; * não se adicionou tiosulfato de sódio

Figura 12. Coliformes totais e fecais vs dose aplicada e respetivo tempo de contacto

Para se avaliar a eficiência da desinfecção é usual recorrer-se ao Ct (mg.min.L⁻¹), em que C é a concentração e t é o tempo de contacto. É de esperar que quanto maior for o valor de Ct, maior é a redução logarítmica no número de coliformes (totais e fecais) e, por conseguinte, maior é a eficiência do PAA (Gehr *et al.*, 2002; Lazarova *et al.*, 1998; Lefevre *et al.*, 1992; Liberti & Notarnicola, 1999; Sánchez-Ruiz *et al.*, 1995; Stampi, Luca & Zanetti, 2001). Neste trabalho, tal como no estudo de Antonelli *et al.* (2013), esta abordagem indicou não ser a mais adequada uma vez que se verificou uma dispersão de valores significativa, tal como se pode observar pela Figura 13 (a e b). No Anexo V apresentam-se os valores absolutos.

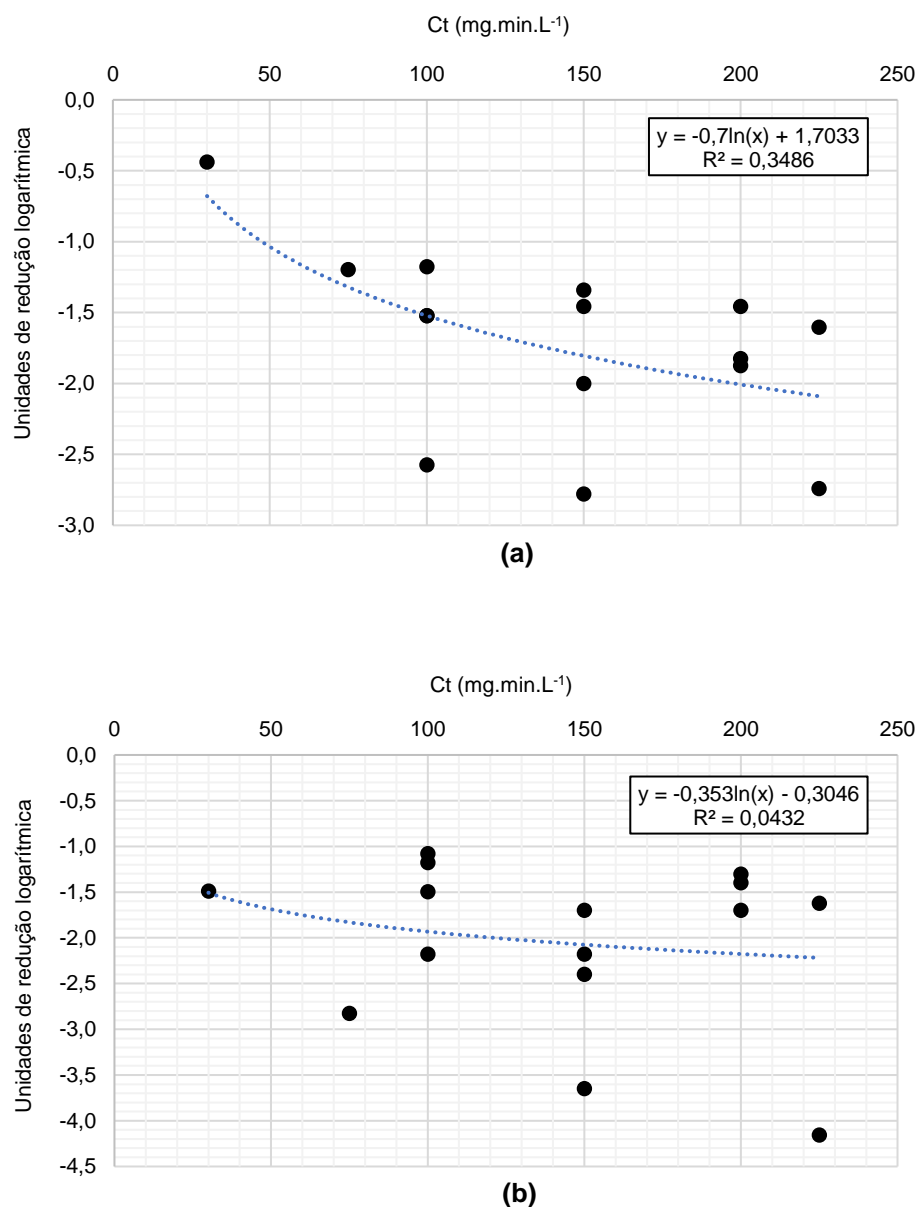


Figura 13. Ct vs redução logarítmica. (a) Coliformes Totais, (b) Coliformes Fecais

Segundo Lefevre *et al.* (1992), dever-se-ia verificar uma tendência de maiores reduções dos coliformes totais aquando da aplicação de doses de PAA maiores, considerando o mesmo tempo de contacto. Além do referido anteriormente, o aumento do tempo de contacto (para a mesma dose) deverá resultar num aumento de inativação dos coliformes totais. Estes resultados corroboram os resultados obtidos (exceto para a dose de 20 mg.L⁻¹ que apresentou reduções logarítmicas inferiores a doses de PAA mais baixas).

À exceção da dose de 15 mg.L⁻¹ todas as outras doses quando submetidas a um tempo de contacto superior, verificam uma maior redução dos coliformes totais. Estes resultados são corroborados por Liberti *et al.* (2000) que analisou um efluente secundário após uma etapa de filtração. Caretti & Lubello (2003) testaram doses de 2, 4 e 8 mg.L⁻¹ de PAA e tempos de contacto de 10, 20 e 30 minutos, e observaram uma tendência de maiores reduções logarítmicas aquando de doses e/ou tempos de contacto maiores, tanto para os coliformes totais como para os coliformes fecais.

Segundo Poffe *et al.* (1978) citado por Kitis (2004) é recomendada uma dose de 5 a 10 mg.L⁻¹ de PAA e um tempo de contacto de 15 minutos para a redução de mais de 95% dos coliformes totais e fecais considerando efluentes secundários. Quando se aplicou uma dose de PAA de 5 e 10 mg.L⁻¹ e se considerou um tempo de contacto de 15 minutos, os resultados obtidos corroboram os resultados do estudo de Poffe *et al.* (1978), tendo sido obtidas reduções em média de 96% (CT) e de 99% (CF) para 10 mg.L⁻¹ e 15 min; e reduções de 94% (CT) e de 99,9% (CF) para 5 mg.L⁻¹ e 15 min.

Segundo Antonelli *et al.* (2006) e Rossi *et al.* (2007), para a mesma dose, quanto maior for o tempo de contacto, maior é a redução logarítmica dos coliformes fecais. Através da Tabela 25 pode observar-se que para as doses mais elevadas (15 e 20 mg.L⁻¹) esse facto foi verificado. Por outro lado, para as doses de 5 e 10 mg.L⁻¹, quando se aumentou o tempo de contacto de 15 min para 20 min, verificou-se uma diminuição na redução logarítmica, ou seja, estes resultados não coincidem com as conclusões do estudo de Antonelli *et al.* (2006) e de Rossi *et al.* (2007). Este facto terá de ser melhor explorado em futuros estudos. Porém, segundo Sanchez-Ruiz *et al.* (1995), doses e tempos de contacto mais elevados não aumentaram significativamente a eficiência do PAA em relação aos coliformes totais.

Segundo Antonelli *et al.* (2006), para o mesmo tempo de contacto, quanto maior for a dose de PAA aplicada, maior é a redução logarítmica dos coliformes fecais. Tal não se verificou para os tempos de contacto de 10 e 20 min. Relativamente ao tempo de contacto de 15 min, verificou-se uma maior redução dos coliformes fecais aquando do aumento da dose de PAA (à exceção da dose de 5 mg.L⁻¹ que apresentou uma redução maior que a dose de 10 mg.L⁻¹).

Tabela 25. Coliformes totais e fecais e respetivas reduções consoante a condição considerada

Dia do ensaio	Dose (mg/L)	Tempo (min)	Coliformes Totais		Coliformes Fecais	
			NMP/100mL	Redução (%)	NMP/100mL	Redução (%)
04/07/2018	0	0	1 100 000	-	2 000 000	-
	2	15	400 000	63,64	65 000	96,75
	5	15	70 000	93,64	3 000	99,85
	10	15	50 000	95,45	450	99,98
	15	15	2 000	99,82	140	99,99
16/07/2018	0	0	200 000	-	25 000	-
	5	20	6 000	97,00	800	96,80
	10	20	7 000	96,50	1 000	96,00
	10	15	7 000	96,50	500	98,00
	15	15	5 000	97,50	600	97,60
	20	10	3 000	98,50	500	98,00
23/07/2018	0	0	300 000	-	60 000	-
	5	20	800	99,73	400	99,33
	15	10	3 000	99,00	400	99,33
	15	10	500	99,83	240	99,60
	20	5	9 000	97,00	5 000	91,67
	20	5	20 000	93,33	4 000	93,33
	20	10	4 000	98,67	3 000	95,00

Como se pode verificar pela tabela acima, apenas a condição de 2 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 min não verificou reduções na ordem dos 90% nos coliformes totais, mas para os coliformes fecais a redução foi de 96,75%. Isto é, das 15 amostras desinfetadas, 14 verificaram reduções entre 93,33% e 99,83% para os coliformes totais e entre 91,67% e 99,99% para os coliformes fecais.

Em relação aos microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e a 37 °C, os valores verificados são similares aos valores obtidos por Caretti & Lubello (2003), onde foram testadas doses de 2, 4 e 8 mg.L⁻¹ de PAA e tempos de contacto de 10, 20 e 30 min, sendo possível observar uma tendência de maiores reduções logarítmicas aquando de doses e/ou tempos de contacto maiores. O mesmo não se verificou para os valores obtidos neste trabalho. Neste caso, as reduções maiores verificaram-se quando se aplicou uma dose de 15 mg.L⁻¹ e um tempo de contacto de 10 minutos, como se pode observar pela Tabela 26. Contudo, as reduções menos significativas foram o resultado da aplicação de uma dose mais baixa (2 mg.L⁻¹) e um tempo de contacto de 15 min. Porém, os valores da inativação destes microrganismos, desde a dose mais baixa à mais elevada, apresentam reduções até 99,60% para os microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e até 99,48% para os microrganismos heterotróficos totais a 37 °C.

Tabela 26. Microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e a 37 °C e respetivas reduções consoante a condição considerada (dose de PAA e tempo de contacto)

Dia do ensaio	Dose (mg/L)	Tempo (min)	Microrganismos a 22 °C		Microrganismos a 37 °C	
			NMP/100mL	Redução (%)	NMP/100mL	Redução (%)
04/07/2018	0	0	130 000	-	110 000	-
	2	15	50 000	61,54	17 000	84,55
	5	15	9 000	93,08	6 500	94,09
	10	15	11 000	91,54	11 000	90,00
	15	15	6 600	94,92	5 000	95,45
16/07/2018	0	0	500 000	-	550 000	-
	5	20	180 000	64,00	110 000	80,00
	10	20	220 000	56,00	140 000	74,55
	10	15	198 000	60,40	140 000	74,55
	15	15	200 000	60,00	135 000	75,45
	20	10	240 000	52,00	210 000	61,82
23/07/2018	0	0	5 000 000	-	2 500 000	-
	5	20	25 000	99,50	13 000	99,48
	15	10	36 000	99,28	21 000	99,16
	15	10	20 000	99,60	14 000	99,44
	20	5	55 000	98,90	40 000	98,40
	20	5	44 000	99,12	24 000	99,04
	20	10	40 000	99,20	36 000	98,56

Como se pode verificar pela tabela acima, no dia 16/07/2018 os resultados foram diferentes dos outros dias, em que apenas a condição de 2 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 min não verificou reduções na ordem dos 90%. As restantes amostras verificaram reduções entre 91,54% e 99,60% para os microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e entre 90,00% e 99,48% para os microrganismos heterotróficos totais a 37 °C.

No estudo de Stampi *et al.* (2001) em efluentes secundários desinfetados com PAA, as reduções de microrganismos heterotróficos totais foram inferiores às reduções obtidas para os coliformes fecais. Este facto pode ser explicado pela presença heterogénea de microrganismos, alguns deles mais resistentes (*e.g.* espécies de *Bacillus*) aos desinfetantes. À exceção do último dia em que as 4 condições testadas não corroboraram as conclusões de Stampi *et al.* (2001). Contrariamente, nos outros dois dias, as 9 condições testadas corroboraram esses resultados.

5.3.3 Determinação do PAA residual

A determinação do PAA residual é importante para determinar a dose ótima para a desinfecção, evitando assim o sobre doseamento de desinfetante e o possível aumento da CQO (Cavallini *et al.*, 2013a).

A Tabela 27 mostra as doses testadas e as respectivas absorvâncias lidas a 530 nm.

Tabela 27. PAA residual e respectivas absorvâncias

Dose (mg/L)	Absorvância a 530 nm
0,2	0,054
0,5	0,149
1,0	0,161
2,0	0,293
5,0	0,639

Através dos valores de absorvância obtidos elaborou-se uma reta de calibração (Figura 14), de forma a determinar os valores de PAA residual verificados para cada dose testada.

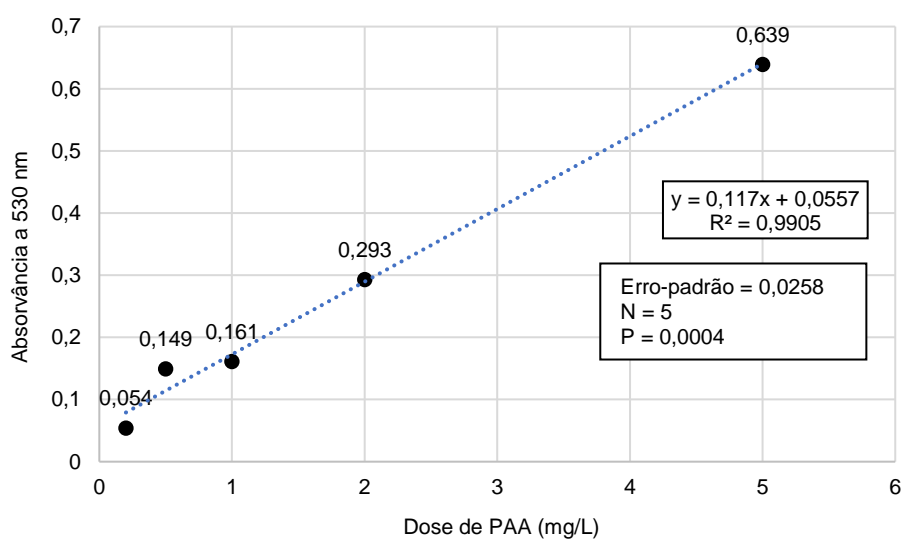


Figura 14. Reta de calibração com valores resultantes da espectrofotometria

Através da equação da reta apresentada na figura acima, determinou-se os valores de PAA residual verificados para cada condição testada. A Tabela 28 mostra os valores de PAA residual obtidos para cada condição testada.

Tabela 28. Determinação do PAA residual

Dia do ensaio	Dose (mg/L)	Tempo de contacto (min)	Absorvância a 530 nm	PAA residual (mg/L)
04/07/2018	2	15	0,142	0,7
	5	15	0,369	2,7
	10	15	0,585	4,5
	15	15	0,620	4,8
16/07/2018	5	20	0,277	1,9
	10	20	0,538	4,1
	10	15	ND	ND
	15	15	ND	ND
	20	10	0,485	7,3
23/07/2018	5	20	0,406	3,0
	15	10	0,519	7,9
	15	10	0,499	7,6
	20	5	0,575	8,9
	20	5	0,567	8,7
	20	10	0,603	9,4

ND – Não Determinado

Como se pode observar pela Figura 15, o PAA tem um consumo inicial rápido. Pode-se ainda verificar que o aumento de 5 para 10 min, doseando inicialmente 20 mg.L⁻¹, não tem um decréscimo de PAA residual tão significativo como aquele que se verifica nos primeiros 5 min. O mesmo se verifica para as doses (iniciais, i.e., 0 min) de 10, 5 e 2 mg.L⁻¹. Estes resultados corroboram os resultados obtidos por Antonelli *et al.* (2006).

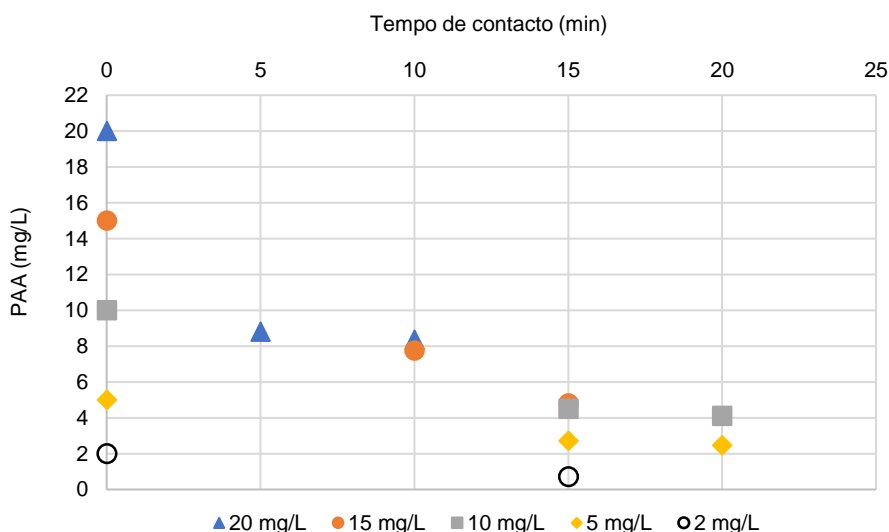


Figura 15. Concentração de PAA vs tempo de contacto

5.3.4 Síntese dos resultados obtidos após desinfecção com PAA

A Tabela 29 é uma tabela síntese onde se mostra a adequabilidade dos valores obtidos, para o parâmetro coliformes fecais, no âmbito de reutilização da água residual tratada e desinfetada com PAA, tendo em conta os valores de referência da NP 4434:2005 para este parâmetro. De notar que o outro parâmetro referido na norma para a reutilização de águas residuais urbanas na rega, nomeadamente os ovos de parasitas entéricos, não foi avaliado.

Tabela 29. Adequabilidade das condições testadas para a reutilização da água residual tratada e desinfetada com PAA

Dose (mg/L)	Tempo de contacto (min)	Classe atribuída através dos CF
2	15	-
5	15	D
10	15	C / C
15	15	B / C
5	20	C / C
10	20	C
20	10	C / D
15	10	C / C
20	5	D / D

CF – Coliformes fecais

Nota: os resultados que apresentam mais do que uma classe é porque é apresentado o resultado da repetição dessa condição

À semelhança da tabela anterior, a Tabela 30 também é uma tabela síntese onde se mostra a adequabilidade dos valores obtidos para os parâmetros: CQO, coliformes totais e coliformes fecais, no âmbito da descarga do efluente tratado para o meio recetor. Os resultados do pH não foram aqui expostos uma vez que todas as condições respeitaram os limites legais para este parâmetro (como se verificou no ponto 5.3.1). Relativamente aos microrganismos heterotróficos totais a 22 °C e a 37 °C, estes não foram considerados para se concluir sobre a adequabilidade das condições testadas uma vez que não se encontram valores de referência na legislação portuguesa destes parâmetros para águas residuais.

Tabela 30. Adequabilidade das condições testadas para a descarga do efluente tratado no meio recetor

Dose (mg/L)	Tempo de contacto (min)	CQO	Coliformes Totais	Coliformes Fecais	Resultado
2	15	S	N	N	NÃO
5	15	N	N	N	NÃO
10	15	S / S *	N ¹ / S *	S / S *	SIM
15	15	N / N *	S / S *	S / S *	NÃO
5	20	S / S *	S / S *	S / S *	SIM
10	20	S	S	S	SIM
20	10	N / S *	S / S *	S / N *	NÃO
15	10	S / S *	S / S *	S / S *	SIM
20	5	N / N *	S / N *	N / N *	NÃO

S – a condição respeita o valor limite do parâmetro; N – a condição não respeita valor limite do parâmetro; * Repetição da condição; ¹ a condição não respeitou o valor limite, mas considerou-se este resultado como *outlier*

Nota: os resultados que apresentam mais do que um valor é porque é apresentado o resultado da repetição dessa condição

Conclui-se assim que os resultados mais satisfatórios para a descarga do efluente tratado e desinfetado com PAA no meio recetor foram obtidos para as seguintes condições:

- 15 mg.L⁻¹ e 10 min;
- 10 mg.L⁻¹ e 15 min;
- 5 mg.L⁻¹ e 20 min;
- 10 mg.L⁻¹ e 20 min.

Atendendo aos melhores resultados da desinfecção das amostras analisadas, nomeadamente: 15 mg.L⁻¹ e 10 min; 10 mg.L⁻¹ e 15 min e 5 mg.L⁻¹ e 20 min, foram realizados bioensaio de toxicidade para as referidas condições.

5.4 Bioensaio de toxicidade

5.4.1 Bioensaio de toxicidade com a *Lemna minor*

Os parâmetros avaliados foram os seguintes: produtividade (*yield*), a taxa de crescimento média específica (*average specific growth rate*) e a taxa de inibição de crescimento (*inhibition of growth rate*), obtidas através do número de frondes e da área foliar. Na Tabela 31 são apresentados os valores de CE₅₀, em mg.L⁻¹, obtidos no teste de referência (teste de ecotoxicidade com dicromato de potássio), bem como o respetivo intervalo de confiança de 95%. Segundo a OCDE (1999), os valores de CE₅₀ variam de 2 a 4 mg.L⁻¹, apesar da grande variabilidade de valores obtidos por diversos laboratórios. Os valores obtidos para a produtividade e para a taxa de crescimento média específica, calculados através do número de frondes, encontram-se dentro dos valores esperados. Por outro lado, quando calculados pela área foliar, os valores obtidos encontraram-se abaixo dos valores esperados. Porém, como se pode verificar na OCDE (1999), o intervalo de valores para o CE₅₀ foi obtido através do número de frondes e não da área foliar.

Tabela 31. Valores de CE_{50} em $mg.L^{-1}$ e respetivo intervalo de confiança de 95%. Fonte: Almeida (2018) cuja dissertação está em curso

	Nº de frondes	Área foliar
Produtividade	3,24 (1,76 - 4,73)	1,47 (0,84 - 2,09)
Taxa de crescimento média específica	2,81 (1,73 - 3,89)	1,47 (0,84 - 2,09)

Relativamente ao trabalho experimental realizado, o pH e a temperatura foram medidos para cada condição/tratamento no início e no final do teste. Na Tabela 32 apresentam-se as condições testadas e os respetivos valores de pH e temperatura. O procedimento da OCDE (2006) refere que a diferença de pH do grupo de controlo (meio de cultura ou efluente), medido no primeiro e no último dia de ensaio, não deve ser superior a 1,5 unidades. Contudo, a maioria das condições testadas registaram diferenças superiores a esse valor. Ainda assim, o facto deste requisito não estar conforme não invalidou o teste.

Tabela 32. pH e temperatura registados no início e no final do teste

Condições	pH			Temperatura (°C)	
	Inicial	Final	Δ	Inicial	Final
Efluente	7,0	10,2	3,2	17,7	24,5
Efluente + PAA 5 mg/L	7,2	10,1	2,9	17,9	24,4
Efluente + PAA 10 mg/L	6,9	10,2	3,3	19,0	24,3
Efluente + PAA 15 mg/L	6,9	10,2	3,3	17,8	24,2
Meio de cultura	5,6	8,6	3,0	24,8	24,7
Meio de cultura + PAA 5 mg/L	4,3	6,3	2,0	23,1	24,5
Meio de cultura + PAA 10 mg/L	4,1	5,1	1,0	23,2	24,4
Meio de cultura + PAA 15 mg/L	3,9	3,9	0,0	23,2	24,4

A diferença de pH que foi verificada, na maioria superior a 1,5, pode ser explicada pelo crescimento de algas que se verificou no decorrer do teste. Fatores como a luz contínua podem levar ao aumento do pH devido à fotossíntese das algas.

Através do número de frondes e da área foliar calculou-se a taxa de inibição de crescimento e a produtividade. Na Tabela 33 apresentam-se as percentagens relativas aos dois parâmetros anteriormente referidos, enquanto que no Anexo VI podem-se consultar os valores absolutos. O grupo de controlo para as amostras em que se adicionaram as diferentes concentrações de PAA ao meio de cultura (meio de cultura + PAA) é a amostra em que a planta apenas esteve em contacto com o meio de cultura. Por outro lado, o grupo de controlo para as amostras em que se adicionou as diferentes concentrações de PAA ao efluente (efluente + PAA) é a amostra em que a planta apenas esteve em contacto com o efluente. Por último, o efluente por si só, sem adição de PAA, foi comparado com o meio de cultura.

Tabela 33. Média e desvio padrão da taxa de inibição de crescimento e da produtividade para cada condição

Meio	Concentração de PAA (mg/L)	Taxa de inibição de crescimento (%)		Produtividade (%)	
		Nº de frondes	Área foliar	Nº de frondes	Área foliar
MC	0	NA	NA	NA	NA
	5	> 100 *	> 100 *	> 100 *	> 100 *
	10	> 100 *	> 100 *	> 100 *	> 100 *
	15	> 100 *	> 100 *	> 100 *	> 100 *
Efl.	0	67 ± 13 *	78 ± 9 *	87 ± 8 *	92 ± 4 *
	5	< 0	< 0 *	< 0	< 0 *
	10	< 0 *	< 0 *	< 0	< 0 *
	15	15 ± 45	< 0	19 ± 58	< 0

MC – Meio de Cultura; Efl. – Efluente; NA – Não Aplicável; * estatisticamente significante com um intervalo de confiança de 95%

O efluente quando comparado com o meio de cultura mostrou ter influência no crescimento da macrófita *Lemna minor*, pois a taxa de inibição de crescimento do efluente é elevada, em termos médios variou entre 67 e 92%. O efluente indicia à partida ser tóxico para a macrófita uma vez que inibe o seu crescimento. Na Figura 16 apresentam-se 4 fotografias captadas no último dia do bioensaio.

Quando se misturou o PAA com o efluente não se observou que a adição deste tenha sido prejudicial para a planta. Contrariamente, quando se aplicou 5 e 10 mg.L⁻¹ de PAA verificou-se um aumento (relativamente à média) do número de frondes, ou seja, verificou-se que a taxa de inibição de crescimento < 0%. Quando se aplicou ao efluente 15 mg.L⁻¹ de PAA, verificou-se uma diminuição (relativamente à média) do número de frondes, ou seja, verificou-se que a taxa de inibição de crescimento variou em termos médios entre 15 e 19%. Isto pode ser explicado pelo facto da concentração residual de PAA presente nas amostras em que se adicionou ao efluente 15 mg.L⁻¹ de PAA, ser uma concentração que já possa ser considerada prejudicial/tóxica para a planta.

O PAA, nas concentrações testadas, quando adicionado ao meio de cultura teve influência no crescimento da planta, apresentando uma taxa de inibição de crescimento > 100% (ou seja, no início do teste cada erlenmeyer tinha 12 folhas e no final do mesmo verificou-se menos folhas). Por outro lado, a concentração de PAA de 5 mg.L⁻¹, apesar de apresentar em média uma taxa de inibição de crescimento superior a 100%, é a única concentração testada em que o número de frondes no final do teste é muito semelhante ao número de frondes presentes no início do teste, tal como se pode observar pela Figura 16 a.

Portanto, o PAA a concentrações mais baixas (≤ 5 mg.L⁻¹) quando adicionado ao meio de cultura parece não ser tão prejudicial como a concentrações mais elevadas (10 e 15 mg.L⁻¹). Através das concentrações testadas não se verificou o crescimento de algas, contrariamente ao que aconteceu no meio de cultura (Figura 16 d), o que pode indicar que o PAA foi tóxico tanto para a planta como para as algas.

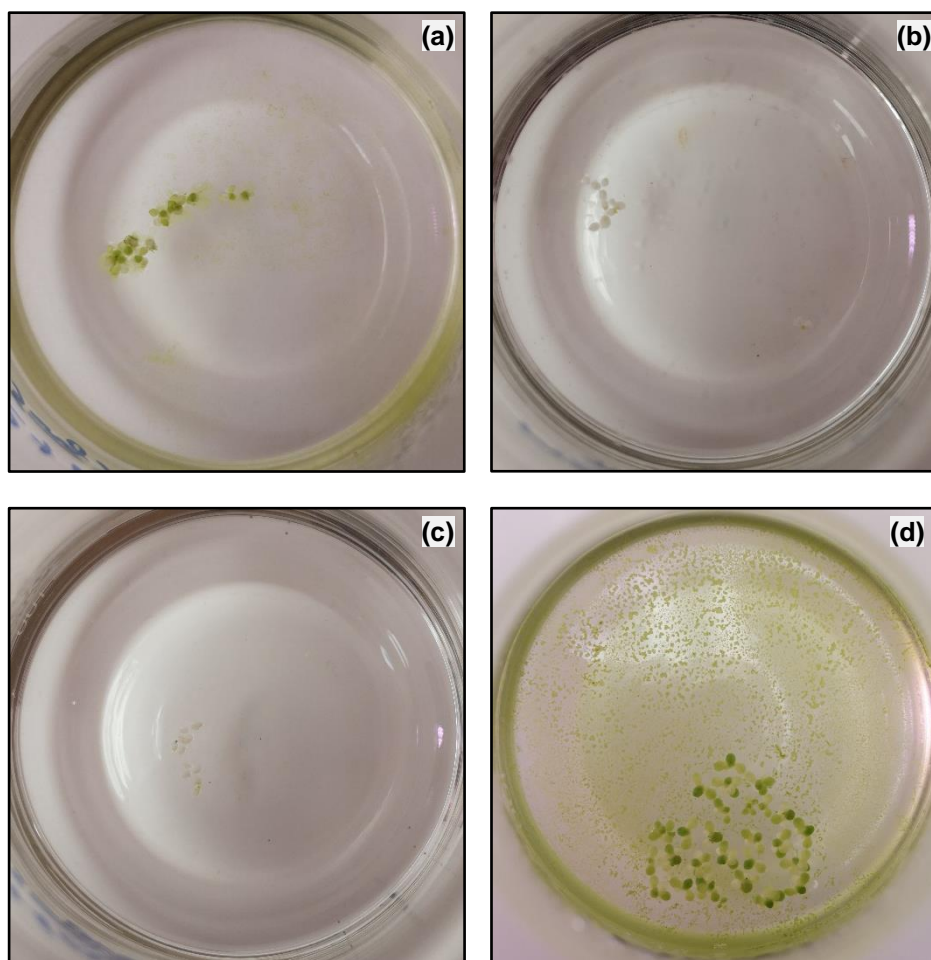


Figura 16. Fotografias captadas no último dia do bioensaio. (a) Meio de cultura com 5 mg.L⁻¹ de PAA; (b) Meio de cultura com 10 mg.L⁻¹ de PAA; (c) Meio de cultura com 15 mg.L⁻¹ de PAA; (d) Meio de cultura

5.4.2 Avaliação de risco

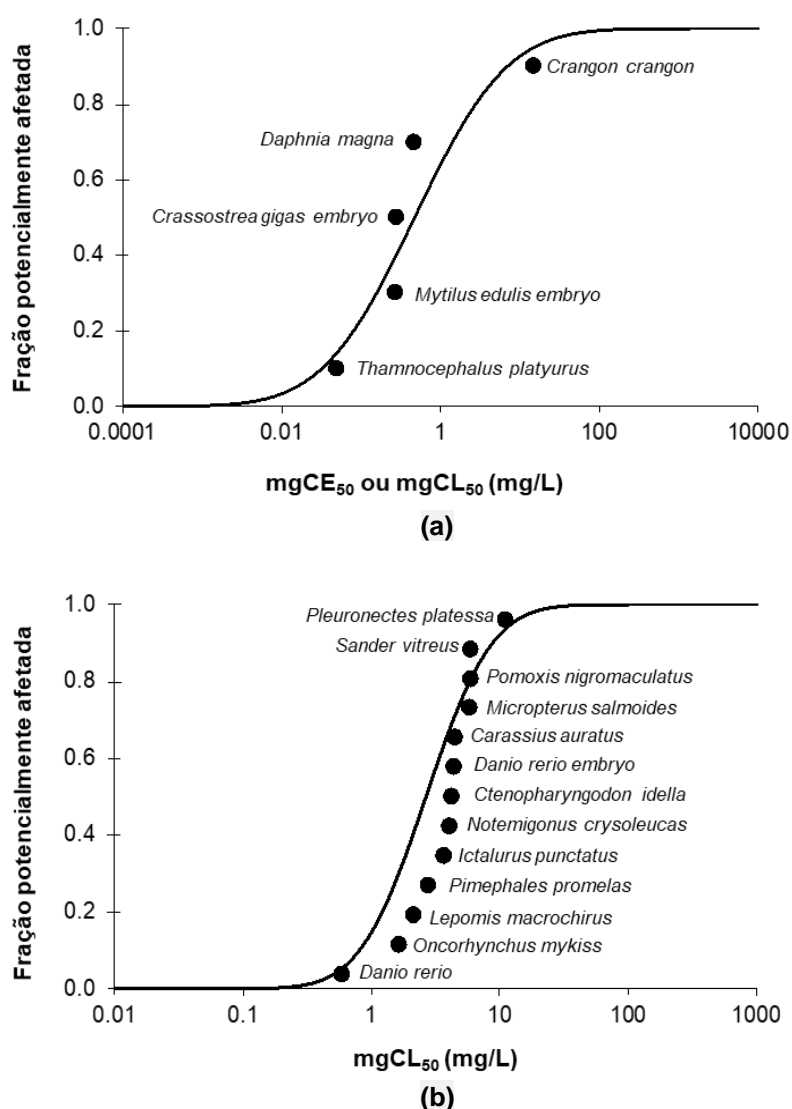
A avaliação de risco foi elaborada a partir dos dados de toxicidade referentes ao PAA, tanto para as espécies padrão como para as espécies consideradas. Na Tabela 34 apresentam-se as concentrações consideradas seguras para as espécies padrão (*first tier* PNEC) que foram calculadas com fatores de avaliação (referidos no ponto 4.12). É possível observar que o grupo taxonómico mais sensível (ou seja, com um menor PNEC) são os crustáceos.

Tabela 34. *First tier* PNEC das espécies padrão consideradas

Grupo taxonómico	Espécie	mgCE ₅₀ ou mgCL ₅₀ (mg.L ⁻¹)	PNEC (mg.L ⁻¹)
Bactérias	<i>Vibrio fischeri</i>	0,113	0,0377
Produtores primários (alga)	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	0,193	0,0193
Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>	0,464	0,0046
Peixes	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	1,650	0,0165

mgCE₅₀ – média geométrica das concentrações efetivas para 50% da população (aplicável às bactérias, produtores primários e crustáceos); mgCL₅₀ – média geométrica das concentrações letais para 50% da população (aplicável aos peixes e também aos crustáceos); PNEC (*predicted no effect concentration*) – concentração considerada segura

Uma vez que os crustáceos e os peixes mostraram ser os grupos mais sensíveis à utilização de PAA e porque também não haviam dados suficientes para os outros grupos, calcularam-se as concentrações consideradas seguras (*second tier* PNEC) a partir dos gráficos SSD (*Species Sensitivity Distribution*), onde foram consideradas mais espécies para além da espécie padrão do respetivo grupo. Assim, na Figura 17 é possível observar a sensibilidade de cada espécie dentro do respetivo grupo taxonómico. As curvas normais logarítmicas expressam a sensibilidade das diferentes espécies e servem para comparar os valores de CE_{50} e/ou CL_{50} . A título de exemplo, a espécie menos sensível no grupo dos crustáceos foi a *Thamnocephalus platyurus*, sendo esta especialmente interessante pois o seu CE_{50} resulta de um teste com curta duração (1,5 horas). Por outro lado, a espécie menos sensível no grupo dos peixes foi a espécie *Danio rerio*.



mgCE₅₀ – média geométrica das concentrações efetivas para 50% da população (aplicável aos crustáceos);
 mgCL₅₀ – média geométrica das concentrações letais para 50% da população (aplicável aos peixes e também aos crustáceos)

Figura 17. Sensibilidade das diferentes espécies para (a) os crustáceos e para (b) os peixes

Com base no valor de HC₅ (concentração perigosa para 5% da população), obtido para cada grupo taxonómico através dos gráficos SSD, calculou-se o *second tier* PNEC, ou seja, a concentração considerada segura. Na Tabela 35 apresentam-se os valores obtidos para os crustáceos e peixes, nomeadamente a concentração perigosa para 5% da população (HC₅), e o respetivo intervalo de confiança de 95%, e a concentração considerada segura (PNEC). Dos valores obtidos, é esperado que os crustáceos apresentem um risco maior, face à utilização de PAA, do que os peixes.

Tabela 35. *Second tier* PNEC para os crustáceos e peixes

Grupo taxonómico	HC ₅ (mg.L ⁻¹)	PNEC (mg.L ⁻¹)
Crustáceos	0,0114 (0,0010 - 0,086)	0,0023
Peixes	0,0790 (0,0310 - 0,1380)	0,0158

HC₅ (*hazardous concentration*) – concentração perigosa para 5% da população; PNEC (*predicted no effect concentration*) – concentração considerada segura

Posto isto, calculou-se o risco associado ao doseamento de PAA. A Tabela 36 mostra os valores de risco calculados através da concentração residual do PAA presente no efluente final e posterior descarga no meio recetor (Rio Tejo), para os crustáceos e para os peixes (uma vez que estes são os grupos mais sensíveis). É de notar que o caudal de água residual tratada considerado (caudal médio) foi de 1,7 m³.s⁻¹.

Tabela 36. Risco para os crustáceos e peixes associado à utilização de PAA

Q _{Rio} (m ³ /s)		400 *			352 **			136 ***		
Concentração de PAA (mg/L)		5	10	15	5	10	15	5	10	15
Concentração residual de PAA no efluente (mg/L)		2,53	4,30	6,77	2,53	4,30	6,77	2,53	4,30	6,77
PEC (mg/L)		0,011	0,018	0,029	0,012	0,021	0,033	0,032	0,054	0,085
Risco	Crustáceos 1 st tier PNEC	2,32	3,94	6,20	2,63	4,48	7,05	6,82	11,58	18,24
	Crustáceos 2 nd tier PNEC	4,72	8,02	12,62	5,36	9,11	14,34	13,87	23,57	37,12
	Peixes 1 st tier PNEC	0,65	1,11	1,74	0,74	1,26	1,98	1,92	3,26	5,13
	Peixes 2 nd tier PNEC	0,68	1,16	1,82	0,77	1,31	2,07	2,00	3,40	5,36

Q_{AR} – Caudal da água residual; Q_{RIO} – caudal do rio; PEC (*predicted environmental concentration*) – concentração prevista no meio recetor; * valor do caudal do Rio Tejo segundo o ICNF; ** valor do caudal do rio tejo, em tempo húmido (Outubro a Abril) segundo a média de valores desde 01/10/1990 até 20/10/2018 segundo o SNIRH; *** valor do caudal do Rio Tejo, em tempo seco (Maio a Setembro) segundo a média de valores desde 01/10/1990 até 20/10/2018 segundo o SNIRH

Quando o risco é superior a “1” significa que há risco (a concentração prevista é mais elevada do que a concentração considerada segura), caso seja inferior significa que não há risco (a concentração prevista é inferior à concentração considerada segura). Quanto maior o valor obtido, maior é o risco. Como se pode observar pela tabela acima, os peixes apresentam menos risco que os crustáceos, tal já era esperado uma vez que os crustáceos apresentaram um menor

PNEC do que os peixes. Portanto, verifica-se que o risco associado à descarga de um efluente tratado e desinfetado com PAA é maior para os crustáceos. Tanto para um caudal mais elevado (tempo húmido) como para um caudal mais baixo (tempo seco) há risco associado à utilização de PAA para os crustáceos. Não obstante que a concentração de 5 mg.L^{-1} não mostrou ser tóxica aquando de um caudal superior (tempo húmido) para os peixes. Segundo Koivunen e Heinonen-Tanski (2005), concentrações residuais de PAA mais baixas não causam efeitos ecológicos negativos, desde que diluídos no meio recetor e rapidamente dissociados. Isto corrobora em parte, relativamente aos peixes, com os resultados obtidos.

6 Conclusões

Este estudo, feito à escala laboratorial a amostras de água residual tratada (recolhidas a jusante do tratamento biológico, nomeadamente biofiltros), permitiu concluir que:

- A utilização de PAA conduziu a um aumento da CQO no efluente tratado em 11 das 15 amostras testadas. Das 11 amostras que verificaram um aumento da CQO, 6 ultrapassaram o limite legal (quadro n.º 1 do D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho) para a descarga do efluente final (tratado e desinfetado) no meio recetor;
- A aplicação de PAA resultou numa diminuição de pH no efluente tratado em 14 das 15 amostras testadas. Contudo, estes decréscimos de pH não foram significativos (de -0,06 a -0,62). Em ambos os cenários considerados (reutilização ou descarga no meio recetor) os valores de pH obtidos após a desinfecção com PAA, para todas as condições testadas, não ultrapassaram os valores máximos admissíveis nem os valores recomendados;
- É possível considerar a reutilização de águas residuais tratadas e desinfetadas com PAA, segundo a NP 4434:2005 e avaliando apenas os coliformes fecais, em que uma das amostras se enquadrou com a categoria B, 9 com a C e 4 com a D. Apenas uma condição, dose de 2 mg.L⁻¹ e um tempo de contacto de 15 minutos, não permitiu obter o valor mínimo (10 000 NMP/100mL correspondente à categoria D) para reutilização;
- É possível descarregar o efluente final (tratado e desinfetado) no meio recetor. Avaliando a CQO, o pH, os coliformes totais e os coliformes fecais, 4 das 9 condições (doses e tempos de contacto) testadas respeitaram em simultâneo os limites considerados para estes quatro parâmetros. É de notar que os valores referentes à qualidade das águas residuais tratadas a nível microbiológico assumiram os valores limite referentes à qualidade das águas balneares (meios sensíveis) presentes no D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo XV), sendo que este não tem em conta qualquer fator de diluição no meio recetor (critério conservativo e rigoroso);
- Das 15 amostras desinfetadas, 14 verificaram reduções entre 93,33% e 99,83% para os coliformes totais e entre 91,67% e 99,99% para os coliformes fecais. Deste modo, pode-se concluir que o PAA é um agente desinfetante eficaz, considerando os microrganismos analisados;
- O PAA deixa residual, ou seja, apresenta uma concentração residual no efluente final;

- Quanto à toxicidade no meio de cultura, o PAA mostrou-se tóxico para a *Lemna minor* em concentrações de 10 e 15 mg.L⁻¹. Por outro lado, a concentração de 5 mg.L⁻¹ não indicou ser prejudicial para a macrófita. Relativamente à toxicidade do PAA no efluente, as concentrações de 5 e 10 mg.L⁻¹ além de não se mostrarem prejudiciais, ainda possibilitaram o seu crescimento;
- Os crustáceos mostraram uma maior sensibilidade ao PAA que os peixes. O tratamento de um efluente com 5 mg.L⁻¹ de PAA, em tempo húmido (quando o caudal do Rio Tejo é mais significativo), não indicia ser prejudicial para os peixes. Por outro lado, os crustáceos mostraram ser sensíveis à presença de PAA no efluente, apresentando risco em todas as concentrações consideradas.

7 Desenvolvimentos Futuros

De modo a aprofundar o conhecimento sobre este desinfetante e torná-lo numa solução mais convincente, em alternativa aos processos de desinfecção de águas residuais mais utilizados (cloragem e radiação UV), propõe-se o seguinte:

- Realizar uma análise de custos socioeconómicos e ambientais relativamente à utilização de PAA;
- Testar as condições estudadas à escala piloto;
- Testar a eficácia do ácido peracético em parâmetros como: ovos de parasitas entéricos, salmonelas, *E. coli*, estreptococos fecais e/ou enterococos intestinais, enterovírus, *legionella* spp. Deste modo é possível estudar de uma forma mais rigorosa o PAA como agente desinfetante e os seus possíveis usos como a reutilização de águas residuais urbanas na rega;
- Realizar um teste crónico com maior duração e considerando concentrações que correspondam a concentrações de exposição no meio recetor, ou seja, concentrações de PAA após a diluição do efluente no meio recetor;
- Proceder a uma avaliação de risco mais pormenorizada;
- Realizar ensaios ecotoxicológicos *in situ* num local perto da descarga do efluente final;
- Rever/atualizar a legislação existente relativamente à reutilização da água residual urbana tratada;
- Testar outros perácidos orgânicos tais como o ácido perfórmico (PFA).

Referências Bibliográficas

- AdP. (2018a). *Relatório de Sustentabilidade 2017*. Obtido de <http://www.adp.pt/pt/comunicacao/publicacoes/?id=42>
- AdP. (2018b). Saneamento de Águas Residuais. Obtido 5 de Agosto de 2018, de <http://www.adp.pt/pt/?id=61&img=39&bl=6>
- Águas do Tejo Atlântico - Grupo AdP. (2018). Plataforma Portuguesa da Água. Obtido 13 de Setembro de 2018, de <http://www.fma2018.pt/pt/projects/fabrica-de-agua>
- Aidan, A., Mehrvar, M., Ibrahim, T. H., & Nenov, V. (2007). Particulates and bacteria removal by ceramic microfiltration, UV photolysis, and their combination. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(7), 895–901. <https://doi.org/10.1080/10934520701369941>
- Alasri, A., Roques, C., Michel, G., Cabassud, C., & Aptel, P. (1992). Bactericidal properties of peracetic acid and hydrogen peroxide, alone and in combination, and chlorine and formaldehyde against bacterial water strains. *Can.J.Microbiol.*, 38(7), 635–642. <https://doi.org/10.1139/m92-104>
- Aldenberg, T., & Jaworska, J. S. (2000). Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46(1), 1–18. <https://doi.org/10.1006/eesa.1999.1869>
- Almeida, A. (2018). *Avaliação do potencial de Lemna minor L. como bioindicador de toxicidade em águas residuais*.
- Antonelli, M., Mezzanotte, V., & Panouillères, M. (2009). Assessment of peracetic acid disinfected effluents by microbiotests. *Environmental Science and Technology*, 43(17), 6579–6584. <https://doi.org/10.1021/es900913t>
- Antonelli, M., Rossi, S., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2006). Secondary effluent disinfection: PAA long term efficiency. *Environmental Science and Technology*, 40(15), 4771–4775. <https://doi.org/10.1021/es060273f>
- Antonelli, M., Turolla, A., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2013). Peracetic acid for secondary effluent disinfection: A comprehensive performance assessment. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.542>
- Asensio, E., Sanagustín, F., Nerín, C., & Rosero-Moreano, M. (2015). Improvement of Biodegradable Biocide's Activity of Peroxyacetic Acid Basis Using Surfactants: Characterization and Stability. *Journal of Chemistry*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/150206>
- Baldry, & French. (1989a). Activity of Peracetic-Acid against Sewage Indicator Organisms. *Water Science and Technology*, 21(12), 1747–1749.

- Baldry, & French. (1989b). Disinfection of sewage effluent with peracetic acid. *Water Science and Technology*, 21(3), 203–206. <https://doi.org/10.2166/wst.1989.0100>
- Baldry, M. G. C., Cavadore, A., French, M. S., Massa, G., Rodrigues, L. M., Schirch, P. F. T., & Threadgold, T. L. (1995). Effluent disinfection in warm climates with peracetic acid. *Water Science and Technology*, 31(5–6), 161–164. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00258-O](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00258-O)
- Baldry, M. G. C., French, M. S., & Slater, D. (1991). The activity of peracetic acid on sewage indicator bacteria and viruses. *Water Science and Technology* (Vol. 24, pp. 353–357).
- Bell, B. K. Y., Sun, J., & Thompson, A. (2013). Evaluating Acidic Disinfection, (July), 26–27.
- Bonetta, S., Pignata, C., Lorenzi, E., De Ceglia, M., Meucci, L., Bonetta, S., ... Carraro, E. (2017). Peracetic Acid (PAA) disinfection: Inactivation of microbial indicators and pathogenic bacteria in a municipal wastewater plant. *Water (Switzerland)*, 9(6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/w9060427>
- Booth, R. A., & Lester, J. N. (1995). The potential formation of halogenated by-products during peracetic acid treatment of final sewage effluent. *Water Research*, 29(7), 1793–1801. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00263-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00263-7)
- Bundschuh, M. (2014). The Challenge: Chemical and ecotoxicological characterization of wastewater treatment plant effluents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(11), 2407. <https://doi.org/10.1002/etc.2713>
- Caretti, C., & Lubello, C. (2003). Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment: A pilot plant study. *Water Research*, 37(10), 2365–2371. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00025-3)
- Cavallini, G. S., Campos, S. X., Souza, J. B., & Vidal, C. M. (2013a). Comparison of methodologies for determination of residual peracetic acid in wastewater disinfection. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(8), 906–918. <https://doi.org/10.1080/03067319.2012.702274>
- Cavallini, G. S., Campos, S. X., Souza, J. B., & Vidal, C. M. (2013b). Evaluation of the physical-chemical characteristics of wastewater after disinfection with peracetic acid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(10). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1752-5>
- CE. (2011). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards*. <https://doi.org/10.2779/43816>
- CE. (2015). Commission Implementing Regulation (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union*, L78/40(C(2015) 1756), 20–30. https://doi.org/http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/l_285/l_28520031101en00330037.pdf

- CE. (2018). *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on minimum requirements for water reuse*. Obtido de https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/initiatives/com-2018-337_en
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Química*. (McGraw-Hill Companies, Ed.) (11^a).
- Chapman, P. M. (2000). Whole effluent toxicity testing - Usefulness, level of protection, and risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(1), 3–13.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620190102>
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*. <https://doi.org/ISBN9780875532356>
- Collivignarelli, Abbà, A., Alloisio, G., Gozio, E., & Benigna, I. (2017). Disinfection in Wastewater Treatment Plants: Evaluation of Effectiveness and Acute Toxicity Effects. *Sustainability*, 9(10), 1704. <https://doi.org/10.3390/su9101704>
- Collivignarelli, C., Bertanza, G., & Pedrazzani, R. (2000). A Comparison Among Different Wastewater Disinfection Systems: Experimental Results. *Environmental Technology*, 21(1), 1–16. <https://doi.org/10.1080/09593332108618137>
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Benigna, I., Sorlini, S., & Torretta, V. (2018). Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability (Switzerland)*, 10(1), 1–21. <https://doi.org/10.3390/su10010086>
- Crebelli, R., Conti, L., Monarca, S., Feretti, D., Zerbini, I., Zani, C., Ottaviani, M. (2005). Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-disinfected sewage wastewater. *Water Research*, 39(6), 1105–1113.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.029>
- D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho. Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho do Ministério do Ambiente, Pub. L.. Diário da República n.º 139/1997, Série I-A (1997). Obtido de <http://data.dre.pt/eli/dec-lei/152/1997/06/19/p/dre/pt/html>
- D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto. Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto do Ministério do Ambiente, Pub. L.. Diário da República: I Série-A, n.º 176 (1998). Obtido de <https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized>
- Daam, M. A., Silva, E., Leitão, S., Trindade, M. J., & Cerejeira, M. J. (2010). Does the actual standard of 0.1µg/L overestimate or underestimate the risk of plant protection products to groundwater ecosystems? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(5), 750–756.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.12.029>
- De Souza, J. B., Queiroz Valdez, F., Jeranoski, R. F., De Sousa Vidal, C. M., & Cavallini, G. S. (2015). Water and Wastewater Disinfection with Peracetic Acid and UV Radiation and Using Advanced Oxidative Process PAA/UV. *International Journal of Photoenergy*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/860845>

- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Degrémont-Suez. (2007). *Water Treatment Handbook* (7th ed.).
- Dell'Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M., & Santoro, D. (2004). Disinfecting behaviour of peracetic acid for municipal wastewater reuse. *Desalination*, 168(1–3), 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.028>
- Dell'Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M., & Santoro, D. (2007). Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, 215(1–3), 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.021>
- Ditommaso, S., Biasin, C., Giacomuzzi, M., Zotti, C. M., Cavanna, A., & Ruggerini Moiraghi, A. (2005). Peracetic acid in the disinfection of a hospital water system contaminated with *Legionella* species. *Infection control and hospital epidemiology*, 26(5), 490–493. <https://doi.org/10.1086/502573>
- Domínguez Henao, L., Delli Compagni, R., Turolla, A., & Antonelli, M. (2018). Influence of inorganic and organic compounds on the decay of peracetic acid in wastewater disinfection. *Chemical Engineering Journal*, 337, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.074>
- ECETOC. (2004). *Whole Effluent Assessment*.
- EFSA. (2013). *Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters*. *EFSA Journal* (Vol. 11). Parma, Itália. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>
- Engert, A., Chakrabarti, S., Saul, N., Bittner, M., Menzel, R., & Steinberg, C. E. W. (2013). Interaction of temperature and an environmental stressor: *Moina macrocopa* responds with increased body size, increased lifespan, and increased offspring numbers slightly above its temperature optimum. *Chemosphere*, 90(7), 2136–2141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.099>
- EPA. (1999). *Wastewater technology fact sheet. Chlorine Disinfection*.
- Falsanisi, D., Gehr, R., Santoro, D., Dell'Erba, A., Notarnicola, M., & Liberti, L. (2006). Kinetics of PAA demand and its implications on disinfection of wastewaters. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(4), 398–409. <https://doi.org/10.1016/bs.vh.2015.11.001>
- Ferreira, T., & Rasband, W. (2012). *ImageJ User Guide. IJ 1.46r*. Obtido de <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>
- Flores, M. J., Lescano, M. R., Brandi, R. J., Cassano, A. E., & Labas, M. D. (2014). A novel approach to explain the inactivation mechanism of *Escherichia coli* employing a commercially available peracetic acid. *Water Science and Technology*, 69(2), 358–363. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.721>

- Fraser, J. A. L., Godfree, A. F., & Jones, F. (1985). Use of Peracetic Acid in Operational Sewage Sludge Disposal to Pasture. *Water Science and Technology*, 17(4–5), 451–466. <https://doi.org/10.2166/wst.1985.0151>
- Gaki, E., Banou, S., Ntigkakis, D., Andreadakis, A., Borboudaki, K., Drakopoulou, S., & Manios, T. (2007). Qualitative monitoring of tertiary treated wastewater reuse extensive distribution system: Total coliforms number and residual chlorine concentration. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(5), 601–611. <https://doi.org/10.1080/10934520701244367>
- Gargosova, H. Z., & Urmanska, B. (2017). Assessment of the efficiency of wastewater treatment plant using ecotoxicity tests. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(January), 56–62.
- Gehr, R., Cochrane, D., & French, M. (2002). Peracetic acid (PAA) as a disinfectant for municipal wastewaters: encouraging performance results from physicochemical as well as biological effluents, (C), 1–17.
- Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P., & Payment, P. (2003). Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*, 37(19), 4573–4586. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00394-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00394-4)
- Gori, R., Lubello, C., Ferrini, F., & Nicese, F. (2004). Reclaimed municipal wastewater as source of water and nutrients for plant nurseries. *Water Science and Technology*, 50(2), 69–75.
- Henao, L. D., Turolla, A., & Antonelli, M. (2018). Disinfection by-products formation and ecotoxicological effects of effluents treated with peracetic acid: A review. *Chemosphere*, 213, 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.005>
- Hey, G., Ledin, A., Jansen, J. L., & Andersen, H. R. (2012). Removal of pharmaceuticals in biologically treated wastewater by chlorine dioxide or peracetic acid. *Environmental Technology*, 33(9), 1041–1047. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.606282>
- Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. (2018). Hidrologia e regimes hídricos. Obtido 22 de Setembro de 2018, de <http://www2.icnf.pt/portal/ap/r-nat/rnet/geo>
- IPQ. (2005). *Norma Portuguesa (NP) 4434: 2005. Reutilização de águas residuais urbanas tratadas na rega*. Caparica.
- Kelner, A. (1951). Action Spectra for Photoreactivation of Ultraviolet-Irradiated *Escherichia Coli* and *Streptomyces Griesus*. *The Journal of General Physiology*, 34(6), 835–852. <https://doi.org/10.1085/jgp.34.6.835>
- Kitis, M. (2004). Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review. *Environment International*. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)
- Koivunen, J., & Heinonen-Tanski, H. (2005). Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewaters. *Water Research*, 39(18), 4445–4453. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.08.016>

- Lazarova, V., Janex, M. L., Fiksdal, L., Oberg, C., Barcina, I., & Pommepuy, M. (1998). Advanced wastewater disinfection technologies: Short and long term efficiency. Em *Water Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00810-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00810-5)
- Lee, E., Lee, H., Kim, Y. K., Sohn, K., & Lee, K. (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(2), 381–388. <https://doi.org/10.1007/BF03326225>
- Lefevre, F., Audic, J. M., & Ferrand, F. (1992). Peracetic acid disinfection of secondary effluents discharged off coastal seawater. Em *Water Science and Technology* (Vol. 25, pp. 155–164).
- Liberti, L., Lopez, A., Notarnicola, M., Barnea, N., Pedahzur, R., & Fattal, B. (2000). Comparison of advanced disinfecting methods for municipal wastewater reuse in agriculture. Em *Water Science and Technology* (Vol. 42, pp. 215–220).
- Liberti, L., & Notarnicola, M. (1999). Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. Em *Water Science and Technology* (Vol. 40, pp. 235–245). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00505-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00505-3)
- Linden, C., Silva, A., Watts, M., Stewart, S., & Levine, L. (2017). *Peracetic Acid for Disinfection of Municipal Wastewater Effluent*.
- Liu, D., Steinberg, C. E. W., Straus, D. L., Pedersen, L. F., & Meinelt, T. (2014). Salinity, dissolved organic carbon and water hardness affect peracetic acid (PAA) degradation in aqueous solutions. *Aquacultural Engineering*, 60, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2014.03.006>
- Lubello, C., Caretti, C., & Gori, R. (2002). Comparison between PAA/UV and H₂O₂/UV disinfection for wastewater reuse. Em *Water Science and Technology: Water Supply* (Vol. 2, pp. 205–212). <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0025>
- Luca, G. De, Sacchetti, R., Zanetti, F., & Leoni, E. (2008). Original Articles Comparative Study on the Efficiency of Peracetic Acid and Chlorine. *Analysis*, 217–224.
- Luna-Pabello, V. M., Ríos, M. M., Jiménez, B., & Orta De Velasquez, M. T. (2009). Effectiveness of the use of Ag, Cu and PAA to disinfect municipal wastewater. *Environmental Technology*, 30(2), 129–139. <https://doi.org/10.1080/09593330802422506>
- Luukkonen, T., Heyninck, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2015). Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion. *Water Research*, 85, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.037>
- Luukkonen, T., & Pehkonen, S. O. (2017). Peracids in water treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(1), 1–39. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1272343>

- Luukkonen, T., Teeriniemi, J., Prokkola, H., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Chemical aspects of peracetic acid based wastewater disinfection. *Water SA*, 40(1), 73–80. <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i1.9>
- Manios, T., Moraitaki, G., & Mantzavinos, D. (2006). Survival of Total Coliforms in Lawn Irrigated with Secondary Wastewater and Chlorinated Effluent in the Mediterranean Region. *Water Environment Research*, 78(3), 330–335. <https://doi.org/10.2175/106143005X90047>
- Mara, D. D. (2004). *Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries*. Earthscan.
- Maurício, R. (2018). *Protocolos de aulas de Abastecimento e Tratamento de Água. Jar-Test*.
- McFadden, M., Loconsole, J., Schockling, A. J., Nerenberg, R., & Pavissich, J. P. (2017). Comparing peracetic acid and hypochlorite for disinfection of combined sewer overflows: Effects of suspended-solids and pH. *Science of the Total Environment*, 599–600, 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.179>
- Mendonça, E., Picado, A., Paixão, S. M., Silva, L., Barbosa, M., & Cunha, M. A. (2013). Ecotoxicological evaluation of wastewater in a municipal WWTP in Lisbon area (Portugal). *Desalination and Water Treatment*, 51(19–21), 4162–4170. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.768021>
- Mendonça, E., Picado, A., Paixão, S., Silva, L., Barbosa, M., & Cunha, M. (2011). The Role of Ecotoxicological Evaluation in Changing the Environmental Paradigm of Wastewater Treatment Management. *The 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES'2011)*, 7–11. <https://doi.org/10.13140/2.1.2168.3205>
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. (H. D. Tchobanoglous, George; Burton, Franklin L.; Stensel, Ed.) (4th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Mezzanotte, V., Antonelli, M., Citterio, S., & Nurizzo, C. (2007). Wastewater Disinfection Alternatives: Chlorine, Ozone, Peracetic Acid, and UV Light. *Water Environment Research*, 79(12), 2373–2379. <https://doi.org/10.2175/106143007X183763>
- Mitchell, E. J. A. K., Burgess, J. E., & Stuetz, R. M. (2002). Developments in ecotoxicity testing. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(2), 169–198. <https://doi.org/10.1023/A:1020842718996>
- Monarca, S., Feretti, D., Collivignarelli, C., Guzzella, L., Zerbini, I., Bertanza, G., & Pedrazzani, R. (2000). The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. *Water Research*, 34(17), 4261–4269. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00192-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00192-5)
- Monte, H., & Albuquerque, A. (2010). *Reutilização de águas residuais*.
- Morris, R. (1993). Reduction of microbial levels in sewage effluents using chlorine and peracetic acid disinfectants. *Water Science and Technology*, 27(3–4), 387–393.

- Neale, P. A., Munz, N. A., Aït-Aïssa, S., Altenburger, R., Brion, F., Busch, W., Hollender, J. (2017). Integrating chemical analysis and bioanalysis to evaluate the contribution of wastewater effluent on the micropollutant burden in small streams. *Science of the Total Environment*, 576, 785–795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.141>
- Nurizzo, C., Bonomo, L., & Malpei, F. (2001). Some economic considerations on wastewater reclamation for irrigation, with reference to the Italian situation. Em *Water Science and Technology*.
- OECD. (1999). *The OECD Lemna growth inhibition test. Development and ring-testing of draft OECD test Guideline*.
- OECD. (2006). *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Lemna sp. Growth Inhibition Test*.
- Palhinha, R. T. (1939). *Flora de Portugal* (2ª). Lisboa.
- Pedersen, P. O., Brodersen, E., & Cecil, D. (2013). Disinfection of tertiary wastewater effluent prior to river discharge using peracetic acid; treatment efficiency and results on by-products formed in full scale tests. *Water Science and Technology*, 68(8), 1852–1856. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.436>
- Perdigão, M. (2017). *Relatório Anual do Controlo do funcionamento*. Obtido de <http://www.cm-lisboa.pt/viver/ambiente/biodiversidade/estuario-do-tejo>
- PeroxyChem. (2018a). Environment - Wastewater Disinfection. Obtido 14 de Agosto de 2018, de <http://www.peroxychem.com/markets/environment/wastewater-disinfection>
- PeroxyChem. (2018b). Safety Data Sheet VigorOx WWT II. Obtido 14 de Agosto de 2018, de https://peroxychem-sds.thewerks.com/private/document.aspx?prd=79-21-0-27~~PDF~~MTR~~AGHS~~EN~~01-01-0001~~~~&__VIEWSTATEGENERATOR=D6323F43&plant=d__WERCS&language=d__EN&format=d__MTR&subformat=d__-1&reviseddate_condition=d__eq&publisheddate_condition=d__e
- Portela, J. (2018). *Contribuição para o Estudo da Remoção de 17 β -Estradiol em água residual tratada através da adição de Ácido Peracético*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Prasse, C., Stalter, D., Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J., & Ternes, T. A. (2015). Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. *Water Research*, 87, 237–270. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.023>
- PubChem. (2018). Peracetic Acid. Obtido 14 de Agosto de 2018, de https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/peracetic_acid#datasheet=lc§ion=Top
- Qasim, S. R. (1994). *Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation*. Technomic Publishing Company, Inc.

- Radić, S., Stipaničev, D., Cvjetko, P., Mikelić, I. L., Rajčić, M. M., Širac, S., ... Pavlica, M. (2010). Ecotoxicological assessment of industrial effluent using duckweed (*Lemna minor* L.) as a test organism. *Ecotoxicology*, 19(1), 216–222. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0408-0>
- Raptis, C., & Larsen, H. F. (2011). Whole Effluent Ecotoxicity, (February 2018), 19–21.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barcelo, D., Knepper, T. P. (2006). Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5451–5458. <https://doi.org/10.1021/es060908a>
- Rico, A., Waichman, A. V., Geber-Corrêa, R., & van den Brink, P. J. (2011). Effects of malathion and carbendazim on Amazonian freshwater organisms: comparison of tropical and temperate species sensitivity distributions. *Ecotoxicology*, 20(4), 625–634. <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0601-9>
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45(15), 4311–4340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.035>
- Rokhina, E. V., Makarova, K., Golovina, E. A., Van As, H., & Virkutyte, J. (2010). Free radical reaction pathway, thermochemistry of peracetic acid homolysis, and its application for phenol degradation: Spectroscopic study and quantum chemistry calculations. *Environmental Science and Technology*, 44(17), 6815–6821. <https://doi.org/10.1021/es1009136>
- Rossi, S., Antonelli, M., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2007). Peracetic Acid Disinfection: A Feasible Alternative to Wastewater Chlorination. *Water Environment Research*, 79(4), 341–350. <https://doi.org/10.2175/106143006X101953>
- Rudd, T., & Hopkinson, L. M. (1989). Comparison of Disinfection Techniques for Sewage and Sewage Effluents. *Water and Environment Journal*, 3(6), 612–618. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1989.tb01443.x>
- Sánchez-Ruiz, C., Martínez-Royano, S., & Tejero-Monzón, I. (1995). An evaluation of the efficiency and impact of raw wastewater disinfection with peracetic acid prior to ocean discharge. *Water Science and Technology*, 32(7), 159–166. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00060-1](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00060-1)
- Santoro, D., Gehr, R., Bartrand, T. A., Liberti, L., Notarnicola, M., Dell'Erba, A., Haas, C. N. (2007). Wastewater Disinfection by Peracetic Acid: Assessment of Models for Tracking Residual Measurements and Inactivation. *Water Environment Research*, 79(7), 775–787. <https://doi.org/10.2175/106143007X156817>
- Saraiva, S. (2015). *Avaliação da eficiência da desinfecção de efluentes urbanos com recurso a cloro*. FCT/UNL. Obtido de https://run.unl.pt/bitstream/10362/16361/1/Saraiva_2015.pdf

- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). Chemistry for Environmental Engineering and Science. Em *Chemistry for Environmental Engineering Science*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05778>
- Semedo, F. (2018). *Remoção de 17 α -Ethinilestradiol de uma Água Residual Urbana Tratada através da adição de Ácido Peracético*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Shah, A. D., Liu, Z. Q., Salhi, E., Höfer, T., & Von Gunten, U. (2015). Peracetic acid oxidation of saline waters in the absence and presence of H₂O₂: Secondary oxidant and disinfection byproduct formation. *Environmental Science and Technology*, 49(3), 1698–1705. <https://doi.org/10.1021/es503920n>
- Shi, H. C., & Li, Y. (2007). Formation of nitroxide radicals from secondary amines and peracids: A peroxy radical oxidation pathway derived from electron spin resonance detection and density functional theory calculation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271(1–2), 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.012>
- Sigma-Aldrich - Merck KGaA. (2018). Peracetic acid about 38-40%. Obtido 14 de Agosto de 2018, de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/107222?lang=pt®ion=PT>
- Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. (2018). Caudais médios diários. Almourol. Obtido 22 de Setembro de 2018, de https://snirh.apambiente.pt/snirh/_dadossintese/escoamento/janelas/janela.php?obj=caudais&estacao=17G/02H
- Solvay Interlox. (2018). Products - Peracetic Acid. Obtido 14 de Agosto de 2018, de <https://www.solvay.com/en/search/products?s=peracetic acid>
- Sponza, D. T. (2006). Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.120>
- Stampi, S., Luca, G. De, & Zanetti, F. (2001). Evaluation of the efficiency of peracetic acid in the disinfection of sewage effluents, 833–839.
- Talinli, I., & Anderson, G. K. (1992). Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test, 26(1), 107–110.
- Trujillo, J., Barrios, J. A., & Jimenez, B. (2008). Effect of peracetic acid, ultraviolet radiation, nanofiltration-chlorine in the disinfection of a non conventional source of water (Tula Valley). *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.181>
- UNESCO. (2017). *Wastewater: The Untapped Resource*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>


- van Dam, R. A., & Chapman, J. C. (2002). Direct toxicity assessment (DTA) for water quality guidelines in Australia and New Zealand. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 7(2), 175–198. Obtido de https://login.proxy.lib.duke.edu/login?url=https://search.proquest.com/docview/19923393?accountid=10598%0Ahttp://pm6mt7vg3j.search.serialssolutions.com?ctx_ver=Z39.88-2004&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&rft_id=info:sid/ProQ%3Aasfaaquaticpollution&rft_val_fmt=
- van Vaarding, P. L. A., Traas, T. P., Wintersen, A. M., & Aldenberg, T. (2004). *ETX 2.0. A Program to Calculate Hazardous Concentrations and Fraction Affected, Based on Normally Distributed Toxicity Data*. <https://doi.org/10.1111/j.1467-6478.2004.00305.x>
- Veschetti, E., Cutilli, D., Bonadonna, L., Briancesco, R., Martini, C., Cecchini, G., ... Ottaviani, M. (2003). Pilot-plant comparative study of peracetic acid and sodium hypochlorite wastewater disinfection. *Water Research*, 37(1), 78–94. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00248-8)
- Wagner, M., Brumelis, D., & Gehr, R. (2002). Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid: development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 74(1), 33–50. <https://doi.org/10.2175/106143002X139730>
- Wang, Y. W., Liao, M. S., & Shu, C. M. (2015). Thermal hazards of a green antimicrobial peracetic acid combining DSC calorimeter with thermal analysis equations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(3), 2257–2267. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4369-z>
- Wessel-Fuss, A. (2018). *PAA for wastewater disinfection: what is required in TN?*
- WHO. (2018). Use of improved sanitation facilities. Obtido 9 de Outubro de 2018, de http://www.who.int/gho/mdg/environmental_sustainability/sanitation_text/en/
- Yuan, Z., Ni, Y., & Van Heiningen, A. R. P. (1997). Kinetics of the Peracetic Acid Decomposition Part II: PH Effect and Alkaline Hydrolysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(1), 42–47. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450750109>
- Zanetti, F., De Luca, G., & Sacchetti, R. (2006). Microbe removal in secondary effluent by filtration. *Annals of Microbiology*, 56(4), 313–317. <https://doi.org/10.1007/BF03175023>

Anexos

ANEXO I

Ficha resumida de dados de segurança do ácido peracético utilizado: *Peracetic Acid 15 % pure* da PanReac AppliChem.



Page 1 of 1



**PanReac
AppliChem**
ITW Reagents

Specification

Peracetic Acid 15 % pure	143495
---------------------------------	---------------

Synonym	Acetyl Hydroperoxide, Ethaneperoxoic Acid, Peroxyacetic Acid
state of matter	Liquid
CAS-No.:	79-21-0
HS-No.:	29159070
EC-No.:	201-186-8
Storage:	2-8°C
LGK:	5.2
Hazard pictogram(s)	 
Hazard statement(s)	H242-H314-H335
Precautionary statement(s)	P261-P280-P301+P330+P331-P304+P340-P305+P351+P338-P312
Signal word	Danger
Class / PG:	5.2
UN-No.	UN3109
WGK:	2
Specification	* The specification and shelf life are only valid for the original closed package. Product contains sulfuric acid.
Peracetic acid	approx. 15 %
Heavy metals (as Pb)	max. 0.005 %
Chloride	max. 0.005 %
Sulfate	max. 0.005 %

AppliChem GmbH
 Ottoweg 4 • D-64291 Darmstadt • Phone +49 6151 9357 0 • Fax +49 6151 9357 11 • info.de@itwreagents.com • www.itwreagents.com
 CEO Joan Roget • Commerzbank Darmstadt • Bank 508 800 50 • Account 0186989900
 IBAN DE24 5088 0050 0186 9899 00 • Swiftcode DRESDEFF508 • Finanzamt Darmstadt 07 228 16476 • Register court Darmstadt HRB Nr. 7340

ANEXO II

Características microbiológicas da água residual tratada e desinfetada com PAA.

Dia do ensaio	Dose de PAA (mg/L)	Tempos de contacto (min)	Coliformes Totais (/100mL)	Coliformes Fecais (/100mL)	Microrganismos heterotróficos totais a 22°C (/100mL)	Microrganismos heterotróficos totais a 37°C (/100mL)
04/07/2018	2	15	400 000	65 000	50 000	17 000
	5	15	70 000	3 000	9 000	6 500
	10	15	50 000	450	11 000	11 000
	15	15	2 000	140	6 600	5 000
16/07/2018	5	20	6 000	800	180 000	110 000
	10	20	7 000	1 000	220 000	140 000
	10	15	7 000	500	200 000	140 000
	15	15	5 000	600	200 000	140 000
	20	10	3 000	500	240 000	210 000
23/07/2018	5	20	800	400	25 000	13 000
	15	10	500	240	20 000	14 000
	15	10	3 000	400	36 000	21 000
	20	5	9 000	5 000	55 000	40 000
	20	5	20 000	4 000	44 000	24 000
	20	10	4 000	3 000	40 000	36 000

ANEXO III

Registo de resultados relativos às bactérias coliformes termotolerantes / bactérias coliformes fecais com data de início a 01/08/2017 e fim a 27/06/2018.

Data da Colheita	Data da Receção	Nome	Resultado Numérico	Unidade	Técnica	Método
26/06/2018 00:00	27/06/2018 08:42	Bactérias coliformes termotolerantes	170 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	ME 09 (2018-01-19)
19/06/2018 00:00	20/06/2018 08:27	Bactérias coliformes termotolerantes	40 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	ME 09 (2018-01-19)
12/06/2018 00:00	12/06/2018 15:27	Bactérias coliformes termotolerantes	1 100 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	ME 09 (2018-01-19)
05/06/2018 00:00	05/06/2018 15:28	Bactérias coliformes termotolerantes	200 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
29/05/2018 00:00	29/05/2018 12:07	Bactérias coliformes termotolerantes	9 900	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
22/05/2018 00:00	22/05/2018 16:13	Bactérias coliformes termotolerantes	280 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
15/05/2018 00:00	16/05/2018 08:54	Bactérias coliformes termotolerantes	140 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
08/05/2018 00:00	08/05/2018 15:34	Bactérias coliformes termotolerantes	5 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
02/05/2018 00:00	02/05/2018 16:06	Bactérias coliformes termotolerantes	280 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
23/04/2018 00:00	23/04/2018 15:41	Bactérias coliformes termotolerantes	200 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
17/04/2018 00:00	17/04/2018 12:27	Bactérias coliformes termotolerantes	9 100	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
10/04/2018 00:00	10/04/2018 15:35	Bactérias coliformes termotolerantes	490 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)

Data da Colheita	Data da Receção	Nome	Resultado Numérico	Unidade	Técnica	Método
03/04/2018 00:00	03/04/2018 14:44	Bactérias coliformes termotolerantes	410 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
27/03/2018 00:00	27/03/2018 12:00	Bactérias coliformes termotolerantes	112 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
20/03/2018 00:00	20/03/2018 16:10	Bactérias coliformes termotolerantes	155 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
13/03/2018 00:00	13/03/2018 16:22	Bactérias coliformes fecais	866 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
06/03/2018 00:00	06/03/2018 09:31	Bactérias coliformes fecais	27 600	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
27/02/2018 00:00	27/02/2018 14:27	Bactérias coliformes fecais	411 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
20/02/2018 00:00	20/02/2018 14:33	Bactérias coliformes fecais	1 300 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
07/02/2018 00:00	07/02/2018 14:13	Bactérias coliformes fecais	411 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
14/02/2018 00:00	14/02/2018 16:54	Bactérias coliformes fecais	487 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
30/01/2018 00:00	30/01/2018 14:19	Bactérias coliformes fecais	200	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
23/01/2018 00:00	23/01/2018 11:19	Bactérias coliformes fecais	1	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
16/01/2018 00:00	16/01/2018 10:06	Bactérias coliformes fecais	538 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
09/01/2018 00:00	09/01/2018 15:50	Bactérias coliformes fecais	754 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)

Data da Colheita	Data da Receção	Nome	Resultado Numérico	Unidade	Técnica	Método
02/01/2018 00:00	02/01/2018 16:34	Bactérias coliformes fecais	327 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
27/12/2017 00:00	28/12/2017 08:54	Bactérias coliformes fecais	-	NMP/100mL	-	-
19/12/2017 00:00	20/12/2017 08:54	Bactérias coliformes fecais	1 500 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
12/12/2017 00:00	12/12/2017 15:27	Bactérias coliformes fecais	759 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
05/12/2017 00:00	06/12/2017 15:00	Bactérias coliformes fecais	173 000	NMP/100mL	-	M.M. 9.14 (2016-05-25)
28/11/2017 00:00	28/11/2017 16:21	Bactérias coliformes termotolerantes	20 500	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
21/11/2017 00:00	21/11/2017 15:39	Bactérias coliformes termotolerantes	112 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
14/11/2017 00:00	14/11/2017 12:27	Bactérias coliformes termotolerantes	276 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
07/11/2017 00:00	07/11/2017 16:21	Bactérias coliformes termotolerantes	61 300	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
30/10/2017 00:00	30/10/2017 13:45	Bactérias coliformes termotolerantes	173 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
24/10/2017 00:00	24/10/2017 16:04	Bactérias coliformes termotolerantes	291 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
17/10/2017 00:00	17/10/2017 12:45	Bactérias coliformes termotolerantes	61 300	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
10/10/2017 00:00	10/10/2017 15:22	Bactérias coliformes termotolerantes	155 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)

Data da Colheita	Data da Receção	Nome	Resultado Numérico	Unidade	Técnica	Método
03/10/2017 00:00	04/10/2017 12:12	Bactérias coliformes termotolerantes	1 730 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
26/09/2017 00:00	26/09/2017 11:09	Bactérias coliformes termotolerantes	61 300	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
19/09/2017 00:00	19/09/2017 15:05	Bactérias coliformes termotolerantes	130 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
12/09/2017 00:00	12/09/2017 14:07	Bactérias coliformes termotolerantes	105 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
05/09/2017 00:00	05/09/2017 15:11	Bactérias coliformes termotolerantes	61 300	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
29/08/2017 00:00	29/08/2017 15:33	Bactérias coliformes termotolerantes	141 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
22/08/2017 00:00	23/08/2017 14:00	Bactérias coliformes termotolerantes	173 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
16/08/2017 00:00	16/08/2017 15:42	Bactérias coliformes termotolerantes	242 000	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
08/08/2017 00:00	08/08/2017 16:00	Bactérias coliformes termotolerantes	86 200	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)
01/08/2017 00:00	01/08/2017 14:12	Bactérias coliformes termotolerantes	98 700	NMP/100mL	NMP (Colillert-18)	PTA-27 (2014-06-02)

ANEXO IV

Características físico-químicas da água residual tratada e desinfetada com PAA.

Dia do ensaio	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min)	Turvação (NTU)	pH	Temperatura (°C)	CQO (mg O ₂ /L)	Azoto kjeldahl (mg/L)
04/07/2018	2	15	18,5	7,6	23,8	94,1	35,2
	5	15	18,6	7,5	23,9	164,7	35,3
	10	15	19,3	7,9	24,3	112,9	34,5
	15	15	16,0	7,0	23,8	225,9	35,4
16/07/2018	5	20	10,0	7,3	24,1	108,2	35,0
	10	20	11,6	7,3	24,2	122,4	34,6
	10	15	11,5	7,2	24,0	112,9	35,3
	15	15	7,6	7,3	24,2	145,9	36,7
	20	10	11,4	7,1	24,3	136,5	36,8
23/07/2018	5	20	3,3	7,0	22,5	61,2	35,3
	15	10	7,2	6,8	22,4	103,5	35,4
	15	10	3,8	6,8	22,2	98,8	35,0
	20	5	7,4	6,7	22,4	164,7	38,0
	20	5	6,3	6,7	23,0	150,6	36,6
	20	10	12,2	6,9	22,7	122,4	36,4

ANEXO V

Para se avaliar a eficiência da desinfecção é usual recorrer-se ao Ct ($\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$), em que C é a concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e t é o tempo de contacto (min).

Dia do ensaio	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min)	Ct ($\text{mg} \cdot \text{min/L}$)	Coliformes Totais (NMP/100 mL)	Coliformes Totais [redução $\log (N/N_0)$]	Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	Coliformes Fecais [redução $\log (N/N_0)$]
04/07/2018	-	-	-	1 100 000	-	2 000 000	-
	2	15	30	400 000	-0,44	65 000	-1,49
	5	15	75	70 000	-1,20	3 000	-2,82
	10	15	150	50 000	-1,34	450	-3,65
	15	15	225	2 000	-2,74	140	-4,15
16/07/2018	-	-	-	200 000	-	25 000	-
	5	20	100	6 000	-1,52	800	-1,49
	10	20	200	7 000	-1,46	1 000	-1,40
	10	15	150	7 000	-1,46	500	-1,70
	15	15	225	5 000	-1,60	600	-1,62
	20	10	200	3 000	-1,82	500	-1,70
23/07/2018	-	-	-	300 000	-	60 000	-
	5	20	100	800	-2,57	400	-2,18
	15	10	150	3 000	-2,00	400	-2,18
	15	10	150	500	-2,78	240	-2,40
	20	5	100	9 000	-1,52	5 000	-1,08
	20	5	100	20 000	-1,18	4 000	-1,18
	20	10	200	4 000	-1,88	3 000	-1,30

ANEXO VI

Valores absolutos referentes ao número de frondes e à área foliar para as 4 situações consideradas: Efluente, Efluente + PAA, Meio de Cultura e Meio de Cultura + PAA.

EFLUENTE	Efl. (1)		Efl. (2)		Efl. (3)	
	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)
17/10/2018	12	19,828	12	20,520	12	23,543
19/10/2018	14	28,402	13	32,933	12	28,220
22/10/2018	12	31,944	26	29,322	12	27,071
24/10/2018	21	31,232	36	45,875	22	34,333

EFLUENTE + PAA	5 mg/L (1)		5 mg/L (2)		5 mg/L (3)		10 mg/L (1)		10 mg/L (2)		10 mg/L (3)		15 mg/L (1)		15 mg/L (2)		15 mg/L (3)	
	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)
17/10/2018	12	15,360	12	15,320	12	14,205	12	15,056	12	17,222	12	18,568	12	17,396	12	15,459	12	14,376
19/10/2018	12	25,531	15	37,812	21	23,416	15	30,515	19	29,491	22	26,013	12	18,135	14	17,817	12	14,711
22/10/2018	23	45,912	33	53,121	14	26,791	21	39,107	17	42,653	23	31,888	20	46,997	22	45,530	12	34,935
24/10/2018	29	54,147	35	59,869	23	39,054	26	48,076	27	40,082	28	50,575	21	35,765	33	26,548	17	37,497

MEIO DE CULTURA	M.C. (1)		M.C. (2)		M.C. (3)		M.C. (4)		M.C. (5)		M.C. (6)	
	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)
17/10/2018	12	19,852	12	16,546	12	17,329	12	21,194	12	19,626	12	15,618
19/10/2018	24	25,449	22	16,068	17	22,001	20	27,483	29	29,025	20	24,144
22/10/2018	60	131,849	69	116,602	67	134,243	72	151,611	76	174,301	45	103,051
24/10/2018	117	191,550	110	183,734	112	151,187	139	223,076	132	341,007	105	202,120

MEIO DE CULTURA + PAA	5 mg/L (1)		5 mg/L (2)		5 mg/L (3)		10 mg/L (1)		10 mg/L (2)		10 mg/L (3)		15 mg/L (1)		15 mg/L (2)		15 mg/L (3)	
	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)	Nº de frondes	Área (mm ²)
17/10/2018	12	20,570	12	20,733	12	18,110	12	14,228	12	20,722	12	16,267	12	18,090	12	19,292	12	15,844
19/10/2018	12	23,215	12	24,116	14	22,597	12	14,720	12	10,200	12	16,828	12	19,480	12	10,500	12	17,411
22/10/2018	21	43,379	17	30,800	25	53,871	12	17,692	12	23,811	12	27,985	12	19,871	12	17,716	12	17,440
24/10/2018	13	20,691	7	12,906	13	19,213	0	19,148	0	9,921	0	14,511	0	17,405	0	19,352	0	13,774